

KfK 4971
Dezember 1991

**Meersalzaerosol in
schadstoffbelasteter
Atmosphäre:
Modelluntersuchungen zur
heterogenen Wechselwirkung
von NO_x mit NaCl unter
Anwendung von oberflächen-
und gasanalytischen Methoden**

T. Winkler
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4971

**Meersalzaerosol in schadstoffbelasteter Atmosphäre:
Modelluntersuchungen zur heterogenen Wechselwirkung von NO_x mit NaCl unter
Anwendung von oberflächen- und gasanalytischen Methoden**

Thomas Winkler

**von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation**

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Als Beitrag zur Aufklärung der, in NO_x -belasteten Küstenregionen beobachteten, chemischen Umsetzung von atmosphärischem Meersalzaerosol mit gasförmigen N-O-Verbindungen wurde die heterogene Wechselwirkung von NaCl mit NO_2 und NO festkörperseitig mit der oberflächenempfindlichen Photoelektronenspektroskopie (XPS) und gasphasenseitig mit Massenspektrometrie (MS) untersucht.

Das Studium des Systems NO_2/NaCl ergab, daß sich NaCl bei atmosphärischen NO_2 -Partialdrücken, Temperaturen und Expositionszeiten in einer chemischen Reaktion zu NaNO_3 umsetzt. Die chlorhaltigen Reaktionsprodukte NOCl, Cl_2 und HCl wurden in der Gasphase wandstoßfrei nachgewiesen und ihre Bildung zeitlich aufgelöst. Daraus geht NOCl als primäres gasförmiges Produkt hervor. Ein dem NO_2 äquivalentes Wasserangebot beeinflußt die Nitratbildung nicht, wohl aber die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte. Infolge Hydrolyse auf der NaCl-Oberfläche verringert sich der NOCl-Anteil, bei gleichzeitigem Anstieg des Chlorwasserstoffanteils. Analog führt verstärkte NOCl-Dissoziation bei Temperaturerhöhung des Substrats zu einer Erhöhung des Cl_2 -Anteils. Die Bestrahlung mit sonnenähnlichem Licht ergab keine Beeinflussung der Reaktion, sodaß eine Photoaktivierung der Produkte ausgeschlossen werden kann. Für die NO_2 -Reaktionsgeschwindigkeit resultiert sowohl aus der Oberflächenuntersuchung des Festkörpers, als auch aus der Gasphasenuntersuchung ein gleichartiger zeitlicher Verlauf mit einem Maximum. Aus dem exponentiellen Abfall läßt sich jeweils die NaCl-Reaktionsordnung $m = 2$ ableiten. Die Übereinstimmung stellt sicher, daß die Reaktion auf den Oberflächenbereich beschränkt bleibt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom NO_2 -Partialdruck verläuft über zwei Größenordnungen ($p(\text{NO}_2) = 0,07$ bis $11 \mu\text{bar}$) etwa mit der Ordnung $n = 0,5$. Weiterhin nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur arrheniusmäßig exponentiell zu. Die effektive Aktivierungsenergie beträgt $28 \pm 2 \text{ kJ/Mol}$. Die auf die Masse des NaCl-Aerosol bezogene mittlere Geschwindigkeit der trockenen NO_2 -Reaktion ergibt sich bei 1ppm NO_2 und $T = 25^\circ\text{C}$ sowie mit dem mittleren Partikeldurchmesser $1 \mu\text{m}$ zu:

$$r(\text{mittel}) = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-Aerosol} \cdot \text{min}}$$

Die Untersuchung der Wechselwirkungen im System NO/NaCl ergab, daß sich die NaCl-Oberfläche bei atmosphärischen NO-Partialdrücken, Temperaturen und Expositionszeiten in einem Ausmaß von kleiner als 3% zu Nitrit umsetzt. Die Koexposition von $\text{NO}_2/\text{Wasser}$ bzw. $\text{NO}_2/\text{Sauerstoff}$ führt zu keiner Umsatzerhöhung. Daraus wird gefolgert, daß NO in direkter Reaktion keinen Beitrag zur Bildung von stickstoffhaltigem Meersalzaerosol liefert.

Sea-spray in the polluted atmosphere:

Model investigations of the heterogeneous interaction between NO_x and NaCl by surface- and gasanalytical methods.

Abstract

In order to contribute to the exploration of chemical conversion of sea-spray with nitrogen oxides, taking place especially in NO_x-polluted coastal regions, the heterogeneous interaction of NaCl with NO₂ and NO was studied, detecting the solid surface reactands with photoelectron spectroscopy (XPS) and the gaseous reactands with mass spectrometry (MS).

The interaction of NO₂ and NaCl was studied in detail. Time of NO₂-exposure, partial pressure of NO₂ and the temperature of NaCl were varied within a range, typical for outdoor polluted atmosphere. The XPS studies revealed a chemical reaction of NaCl to NaNO₃. Formation of NOCl as the primary gaseous product, followed by Cl₂- and HCl formation could be detected time resolved in the gasphase. A coexposure experiment with equivalent amounts of NO₂ and water showed no influence of water to the extent of nitrate formation, but the composition of the gaseous products was changed. Hydrolysis at the NaCl surface caused decrease in NOCl- and increase in HCl formation. Accordingly, raising substrate temperature forced dissociation of NOCl and so increased Cl₂ formation. Simultaneous NO₂-exposure and irradiation with artificial sunlight did not influence the extent of nitrate formation. Therefore photoactivation of the educts can be excluded.

The rate of NO₂ reaction in the course of time, received from both, solid surface- and gasphase investigation, show an equivalent maximum. The order of reaction with respect to NaCl was obtained from the decreasing part of the course, depending on the consumption of NaCl, and was found to be $m=2$ for both types of investigations. The identity of the results proves, that the reaction is restricted to the surface region. Derived from the variation of the NO₂ partial pressures in the range 0,07-11 μ bar, the order of reaction with respect to NO₂, was found to be $n= 0,5$. Raising substrate temperature, the rate of reaction increased exponentially, according to Arrhenius law. The effective activation energy was evaluated to 28 ± 2 kJ/Mol. The average rate of reaction, expressed as the mass of NaNO₃ related to the mass of NaCl aerosol, at 1 ppm NO₂, T= 25 °C and average particle diameter of 1 μ m, results in:

$$r(\text{average}) = 1 * 10^{-3} \frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-aerosol} * \text{min}}$$

The interaction of NO and NaCl was studied in the same manner. Also a chemical conversion was found, NaNO_2 being the solid product. In contrast to the NO_2 -reaction, maximum surface conversion did not exceed 3%. Furthermore, coexposure experiments with NO_2 /water and NO_2 /oxygen did not increase conversion. Finally, it can be concluded, that NO, reacting directly, does not contribute to the formation of nitrogen-containing sea-spray.

INHALT

	Seite
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	
2.1. Vorkommen, Reaktionen und Bedeutung von Stickoxiden und Meersalzaerosol in der Atmosphäre	3
2.2. Photoelektronenspektroskopie (XPS)	8
2.2.1. Grundlegende Prozesse	8
2.2.2. Bindungsenergie und Chemische Verschiebung	11
2.2.3. Informationstiefe, Signalintensität und Quantifizierung	12
2.3. Gasmassenspektrometrie (GMS)	15
3. Experimentelles	17
3.1. Beschreibung des Analysesystems	17
3.2. Gaseinleitungssystem	21
3.3. NaCl-Substrat	23
3.4. Vorgehen bei einem Begasungsexperiment	25
4. Ergebnisse	26
4.1. Methodische Ergebnisse	26
4.2. Standarduntersuchungen	30
4.2.1. Natriumnitrat und Natriumnitrit	30
4.2.2. Natriumchlorid	35
4.3. Qualitative Ergebnisse zur NO₂-Wechselwirkung mit NaCl	39
4.3.1. Untersuchung der Festkörperoberfläche	39
4.3.2. Untersuchung der Gasphase	46
4.4. Beeinflussung der Reaktivität des Systems NO₂/NaCl	51
4.4.1. H ₂ O-Einfluß auf die festkörperseitige Produktbildung	51
4.4.2. Beeinflussung durch sonnenähnliche Strahlung	52
4.4.3. Einfluß der XPS-Röntgenstrahlung	54

	Seite
4.5. Reaktionskinetische Untersuchung der NO₂-Reaktion	55
4.5.1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der NaCl-Konzentration	56
4.5.1.1. Untersuchung der Substratoberfläche	56
4.5.1.2. Untersuchung der Gasphase	61
4.5.1.3. Vergleich der Ergebnisse aus Festkörper- und Gasphasenuntersuchung	64
4.5.2. NO ₂ -Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	67
4.5.3. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	71
4.5.4. Die Geschwindigkeitsgleichung der NO ₂ -Reaktion	74
4.6. Wechselwirkung von NO mit NaCl	78
4.6.1. Das System NO/NaCl	78
4.6.2. Das System NO/H ₂ O/NaCl	80
4.6.3. Das System NO/O ₂ /NaCl	82
4.6.4. Diskussion	82
5. Schlußfolgerungen	83
6. Zusammenfassung	87
7. Literatur	91

1. Einleitung

Aerosole sind stabile heterogene Stoffgemische, die aus Gas und darin dispergierten flüssigen, oder festen Bestandteilen bestehen. Atmosphärische Aerosole lassen sich in natürliche Aerosole und anthropogene Aerosole einteilen. Natürliche Aerosole sind z.B. Wolken, Erosionsstäube oder Stäube aus magmatischen Eruptionen. Das mengenmäßig bedeutendste natürliche Aerosol ist Meersalz, welches zu 90% aus NaCl besteht und weltweit mit einer Bildungsrate von ca. 1000 Tg NaCl pro Jahr [Warneck] aus den Ozeanen freigesetzt wird. Anthropogene Aerosole sind dagegen Systeme, die entweder direkt aus nicht natürlichen Quellen emittiert werden oder durch chemische Reaktion zwischen gasförmigen atmosphärischen Schadstoffen und natürlichen Aerosolen entstehen. Neben SO_2 und H_2SO_4 sind die gasförmigen N-O-Verbindungen NO, NO_2 , HNO_3 mit einer weltweiten NO_x -Emissionsrate von 50 Tg N pro Jahr [Warneck] die zur Zeit mengenmäßig bedeutendsten Vertreter dieser reaktiven Schadstoffe.

Zwischen Meersalzaerosol und anthropogenen N-O-Verbindungen werden besonders in NO_x -belasteten Küstenregionen chemische Stoffumsätze infolge von heterogenen Reaktionen beobachtet {[Gravenhorst], [Martens]}. Dabei bildet sich stickstoffhaltiges Meersalz mit veränderten chemischen und physikalischen Eigenschaften, was einerseits nach Deposition zu einer erhöhten Schadstoffbelastung mit Konsequenzen für Natur und Mensch führt und andererseits zu klimatischen Veränderungen beiträgt. Gleichzeitig werden gasförmige Chlorverbindungen freigesetzt, die ihrerseits Folgereaktionen in der Atmosphäre auslösen können.

Die meisten Untersuchungen führen die beobachteten Stoffumsätze auf die Reaktion mit HNO_3 zurück, die sich seinerseits durch Reaktion von OH-Radikalen mit NO_2 bildet {[Cadle], [Mamane], [Martens]}. Über die direkte Reaktion von NO mit NaCl liegen jedoch bisher keine Erkenntnisse vor, während die Umsetzung von NO_2 mit NaCl anhand von Modelluntersuchungen {[Finnlayson-Pitts], [Nießner], [Schroeder], [Chung]}, Experimenten in der Aerosolkammer [Dlugi] und bei Studien von NaCl-imprägnierten Aerosolsammelfiltern {[Forrest], [Okita]} nachgewiesen werden konnte. Bislang besteht aber keine detaillierte Kenntnis der Reaktionskinetik.

In der vorliegenden Arbeit werden die heterogenen Wechselwirkungen zwischen NO und NO_2 mit NaCl unter atmosphärenüblichen Partialdrücken erstmalig durch

Beobachtung sowohl der festen als auch der gasförmigen Phase eingehend untersucht. Darüberhinaus wird der Einfluß der möglichen Koreaktanden Wasser und Sauerstoff und der des Sonnenlichtes studiert. Als qualitatives Ergebnis resultieren zunächst Reaktionsgleichungen. Zur Charakterisierung des reaktivsten Systems erfolgt die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit, dem Partialdruck und der Temperatur. Insgesamt werden dadurch Beiträge zu atmosphärischen Schadstoffkreisläufen geliefert, da die Berechnung der Reaktionsumsätze für verschiedene atmosphärische Bedingungen ermöglicht wird und die Reaktivität der Systeme NO_2/NaCl bzw. NO/NaCl mit der schon untersuchten HNO_3 -Reaktion verglichen werden kann.

Die Untersuchungsmethoden orientieren sich an dem heterogenen Charakter der Reaktionen. Die Festkörperanalyse wird mit Hilfe der oberflächenempfindlichen Photoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Dies ermöglicht die unmittelbare Identifizierung und Quantifizierung der festen Reaktionsprodukte. Die Gasanalyse erfolgt mit Hilfe der Gasmassenspektrometrie (GMS) so, daß der Nachweis gasförmiger Reaktionsprodukte ohne Wandstöße gegeben ist. Der Vergleich der Ergebnisse aus beiden Untersuchungsmethoden bietet zusätzliche Informationen über den Tiefenvorschub der Reaktion.

Im Ergebnisteil der Arbeit werden zuerst die apparativen Bedingungen für die Begasungsexperimente vorgestellt. Anschließend werden anhand der Standardverbindungen die Voraussetzungen für eine oberflächenanalytische Charakterisierung von Edukt und möglichen Produkten geklärt und optimale Meßparameter festgelegt. Danach folgen die Ergebnisse der Begasungsexperimente mit NO_2 , die in einen qualitativen und einen reaktionskinetischen Teil gegliedert sind und eine analoge Betrachtung der NO -Expositionen. Abschließend wird die atmosphärenchemische Bedeutung der Ergebnisse diskutiert.

2. Grundlagen

2.1. Vorkommen, Reaktionen und Bedeutung von Stickoxiden und Meersalzaerosol in der Atmosphäre

Stickoxide

Unter der Bezeichnung NO_x versteht man das Gemisch der Gase NO und NO_2 bei gegebenen atmosphärischen Bedingungen. Der überwiegende Anteil des NO_x gelangt ursprünglich als NO in die Atmosphäre. Es wird anschließend über verschiedene Wege zu NO_2 oxidiert, die gleichzeitig die einzigen bedeutenden NO -Senken darstellen [Schurath]. Die Reaktion mit Luftsauerstoff ist nur im Augenblick der Emission (hohe NO -Konzentration) bedeutend und bildet bei einer NO -Konzentration von 0,1 ppm täglich nur 4,5% NO_2 . Dagegen sind bei der Oxydation durch ausreichende Mengen Ozon oder Peroxoverbindungen schnelle und quantitative NO -Umsätze zu beobachten, die das NO_2/NO -Verhältnis entsprechend vergrößern. Im allgemeinen liegen die atmosphärischen Konzentrationen von NO und NO_2 in der gleichen Größenordnung [Schurath].

In einer aktuellen Zusammenstellung [Warneck 1990] wird die Quellenstärke von NO_x weltweit zu 39 (19-59) [Ehhalt], bzw. 48,4 (25-99) Tg N/Jahr beziffert. Als die stärksten natürlichen Quellen gelten die Verbrennung von Biomasse (11,5 Tg N/Jahr), die Nitratzersetzung durch Bodenbakterien (5,5 Tg N/Jahr) und Blitzentladungen (5 Tg N/Jahr). Dem steht als bedeutendste anthropogene Quelle die Verbrennung fossiler Stoffe mit allein 13,5 Tg N/Jahr gegenüber [Ehhalt, Warneck]. Zur Bedeutung der genannten Emissionen muß berücksichtigt werden, daß die anthropogenen Quellen hauptsächlich auf der nördlichen Erdhalbkugel lokalisiert sind [Ehhalt]. Allein in der Bundesrepublik Deutschland als typisches Beispiel eines Industrielandes werden jährlich 3 Tg N anthropogen emittiert [Dreier]. In industrialisierten Regionen ist dementsprechend der Anteil des natürlichen NO_x an der Gesamtemission bedeutungslos [Schurath].

Die Verteilung der NO_x -Emission bestimmt in Verbindung mit der luftchemischen, geographischen und meteorologischen Situation einer Region den ortsspezifischen und zeitabhängigen NO_x Immissionwert. So werden für sogenannte Reinluftgebiete, wo kein anthropogener NO_x -Anteil vermutet wird Immissionswerte zwischen 0,01 und 5 ppb angegeben [Warneck, Ehhalt], während für NO_x -belastete Gebiete Werte um 100 ppb verbreitet sind [Ehhalt], so auch in größeren deutschen Städten wie Mannheim [Dreier]. Kurzeitige Spitzenwerte von 700 ppb werden z.B. in Ballungszentren, wie in der Region von Los Angeles,

gemessen [Pitts Jr.]. Die Entwicklung der Immissionen zwischen den Jahren 1975 und 1987 läßt sich aus einer Zusammenstellung der [OECD] entnehmen und zeigt meist eine geringe Zunahme der Werte in den wichtigsten Städten Europas.

Bei derartig hohen NO_x -Konzentrationen ergeben sich luftchemische Konsequenzen:

Große Bedeutung besitzt der Einfluß von NO_x auf den Ozonhaushalt. Dabei wird aber aufgrund der Umsetzung des NO_2 in NO kein NO_x verbraucht. Die wichtigste bisher bekannte chemische Senke stellt die Reaktion von NO_2 mit OH-Radikalen dar und führt irreversibel zu Salpetersäure. Sie reagiert in schneller Reaktion zu Nitraten weiter oder wird anschließend naß wie auch trocken deponiert. Neben dieser Tagesreaktion von NO_2 können sich in der Nacht aus NO_2 und Ozon höhere Stickoxide bilden (N_2O_5 , NO_3), die sich in direkter heterogener Reaktion [Behnke] oder mittelbar nach Hydrolyse über Salpetersäure [Schurath], zu Nitrat umsetzen. Die Bedeutung der direkten heterogenen Reaktionen von NO_2 und NO mit atmosphärischem Aerosol unter Bildung von stickstoffhaltigen Salzen, ist bislang unklar und Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Insgesamt ergibt sich eine weltweite Depositionsrate von Nitrat zwischen 24 und 43 Tg N/Jahr {[Warneck], [Ehhalt]}. Die letztendlich mit den NO_x -Emissionen verknüpften Nitrat-Immissionen betragen in stark belasteten Gebieten 20 {Tokyo[Sasaki]} $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Los Angeles[Russel]), in Deutschland 3-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [Dlugi].

Meersalzaerosol

Die Bildungsrate wird mit 300 bis 5200 Tg/Jahr beziffert und gilt damit als bedeutendste Aerosolquelle auf der Erde [Warneck]. Der Bildungsmechanismus dieses auch als Sea-Spray bekannten Aerosols sowie die sich daraus ergebenden physikalischen und chemischen Charakteristika sind bei Junge zusammengefaßt [Junge]. Danach werden im Oberflächenwasser der Ozeane infolge der Wellenbrecher eine Vielzahl kleiner Luftbläschen mit Durchmessern zwischen 100 und 1000 μm gebildet, die nach Zerplatzen zu etwa 2-10 Tröpfchen mit Durchmessern von 1/10 des ursprünglichen Luftbläschens führen. Diese Tröpfchen werden ca. 15 cm in die Höhe getragen, verdampfen anschließend und es bleiben luftgetragene Salzpartikeln mit Durchmessern von 1 μm bis 25 μm zurück. Zusätzlich entstehen ca. 100-200 Partikeln in Größen von maximal 0,1 μm durch zerplatzende Bläschenfilme. Die reale Größenverteilung der luftgetragenen

Partikeln sowie ihre Konzentration hängt von der Windstärke, von der Sedimentationszeit und zusätzlich davon ab, ob eine Küstenregion oder das freie Meer betrachtet wird. So liegt bei mittleren Bedingungen eine breite Verteilung zwischen 0,1 und 10 μm mit einem mittleren Durchmesser von 2 μm vor. Diese Kenngrößen können sich mit steigender Windstärke um mehrere μm erhöhen. Darüberhinaus ist in Küstenregionen mit größeren Teilchen zu rechnen. Die Partikelkonzentrationen über dem freien Meer liegen bei Windstärken von 3 bis 8 zwischen 3 und 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In Küstenregionen werden dagegen wesentlich höhere Werte zwischen 50 und 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. Aufgrund vertikaler Konzentrationsprofile über Meer und Kontinent ist der Transport von marinem Aerosol innerhalb höherer Luftschichten (bis 3000 Meter) über tausende von Kilometern ins Landesinnere gesichert. Die Deposition von Meersalzaerosol erfolgt über Sedimentation oder zusammen mit Niederschlägen. Die mittlere Verweilzeit der Partikeln in der Atmosphäre wird mit 1 bis 3 Tage angegeben. Bezüglich der Hauptbestandteile unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung von neu gebildetem marinem Aerosol nicht von der Zusammensetzung der im Meerwasser gelösten Stoffe [Junge]. Darin sind bis zu 90% NaCl, bis zu 10% MgSO_4 , überschüssiges Sulfat und als Beimengungen Ca, K, Carbonat und Br in der Größenordnung von wenigen Prozenten enthalten. Andererseits ist bekannt, daß infolge des Aerosol-Bildungsmechanismus, organische Verbindungen, die im Oberflächenbereich des Meerwassers angereichert sind, verstärkt in das marine Aerosol gelangen [Brimblecombe].

Chemische Reaktion zwischen gasförmigen N-O-Verbindungen und NaCl

Aerosolanalysen in NO_2 -belasteten Küstenregionen zeigen einerseits Anreicherung von Nitrat in der Größenordnung von 10^4 - 10^6 [Gravenhorst], andererseits ein Defizit von Chlorid im Ausmaß von 6 bis 90%, das darüberhinaus regional mit dem NO_2 -Partialdruck korreliert werden kann [Martens].

Größenaufgelöste Aerosolpartikelanalysen {[Gravenhorst], [Kadowaki], [Mamane], [Orel], [Russel], [Yoshizumu]} zeigen eine bimodale Verteilung des Nitrats, wobei das eine Verteilungsmaximum im Bereich von 1-3 μm dem Natriumnitrat und das andere Maximum im sub- μm -Bereich dem Ammoniumnitrat zugeordnet wird. Diese Verteilung läßt sich auf die verschiedenen Bildungsmechanismen der Nitrate zurückführen. Einerseits entsteht Natriumnitrat aus der heterogenen Reaktion von gasförmigen N-O-Verbindungen und den größeren marinen NaCl-Partikeln. Andererseits bildet sich Ammoniumnitrat in der homogenen Gasphasenreaktion zwischen NH_3 und HNO_3 und führt zu kleineren Partikeln.

Der Unterschied der Verteilungsmaxima von NaCl (2-5 μ m) und NaNO₃ (1-3 μ m) deutet auf eine Reaktion hin, die von der Oberflächenkonzentration des NaCl abhängig ist [Gravenhorst].

Die meisten der erwähnten Autoren führen die beobachtete Nitratbildung ausschließlich auf die Reaktion des NaCl mit Salpetersäure zurück. Die vorliegenden Daten aus Felduntersuchungen können jedoch keine grundlegenden Aussagen über den Reaktionsmechanismus treffen und auch keine Informationen über die freigesetzten Chlorverbindungen liefern.

Die NO₂-Expositionen in der NaCl-Aerosolkammer {[Cadle], [Robbins]} zeigen steigende Nitratbildung in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte {[Cadle], [Robbins]}. Dies wird im Sinne der Reaktion von NO₂ und Wasser zu HNO₂ und HNO₃ [Jenkin] interpretiert, wobei HNO₃ als das eigentliche Edukt der Nitratbildung formuliert wird. Ähnliche Untersuchungen von Dlugi konstatieren eine mit Volumen-Analytik gerade noch messbare Nitratbildung bei niedrigen Luftfeuchten. Daraus resultiert eine Reaktionsgeschwindigkeit von

$$10^{-5} \cdot \frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-Aerosol} \cdot \text{min}},$$

die der direkten NO₂-Reaktion zugeordnet wird. Der Vergleich mit der ebenfalls bestimmten HNO₃-Reaktionsgeschwindigkeit ergibt für gleiche Bedingungen eine um ca 2 Größenordnungen schnellere Reaktion.

Informationen über den Mechanismus der NO₂-Reaktion ergaben sich aus Modelluntersuchungen am isolierten System NO₂/NaCl. In einer IR-Studie von Schroeder wird im zeitlichen Verlauf der Verbrauch von 15 mbar NO₂ und die Bildung von NOCl beobachtet. Der Umsatz erhöht sich mit zunehmender Probenoberfläche. Befeuchten der Probe mit 10% Wasser führt zu keiner Beeinflussung des Umsatzes. Die Reaktion ist nach 3 min abgeschlossen, ihre Geschwindigkeit kann zeitlich nicht aufgelöst werden [Schroeder].

Eine kombinierte IR/MS-Studie von Finlayson-Pitts stellt die Bildung von NOCl, auch bei NO₂-Partialdrücken von 5 \cdot 10⁻³ mbar sicher und legt die Stöchiometrie der Reaktanden zu [NO₂]/[NOCl] = 1,8 \pm 0,3 fest [Finlayson-Pitts 1983]. In einer analogen Untersuchung der selben Autorin am System NaBr/NO₂ trat als Reaktionsprodukt Br₂ auf, das als Zerfallsprodukt von NOBr herausgestellt wird [Finlayson-Pitts 1987].

Die Beobachtung von NaCl-Kristallen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) während der simultanen Exposition von 1,3 mbar NO₂ und 20 mbar H₂O sowie eine ergänzende Untersuchung durch Messung von Elektronenstreuung konstatiert die Bildung von NaNO₃ [Chung].

Eine Reihe von Experimenten erfolgte im Zusammenhang mit der Bildung von Nitrat beim Durchtritt von atmosphärischem NO_2 durch NaCl-beschichtete Aerosolsammelfilter. Es wird einerseits bei 0,1 ppm NO_2 und der Saugrate von 20 l/min eine Nitratbildung von $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beobachtet [Okita], andererseits bei 1 ppm NO_2 und einstündigem Durchtritt mit einer Saugrate von 400l/min 0,01 % NO_2 als Nitrat gefunden [Forrest]. Nach einem ähnlichen Versuch resultiert bei 1ppm NO_2 ein NO_2 -Reaktionskoeffizient von 10^{-6} bis 10^{-7} . Die Lebenszeit eines NO_2 -Moleküls in einer mit $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ NaCl-beladenen Atmosphäre wird damit zu 260 Tagen bestimmt [Sverdrup].

Abschließend soll noch die XPS-Untersuchung am System NO_2/KCl von Nießner erwähnt werden. Dabei wird nach einer 10 minütigen trockenen Begasung mit $1 \mu\text{bar}$ NO_2 bei -100°C eine adsorbierte N-Spezies beobachtet, die jedoch nach Erwärmen auf $+200^\circ\text{C}$ nur allmählich desorbiert. Im Anschluß an eine anloge NO_2 -Begasung ($t=20$ min) wurde die Probe 1 mbar feuchter Luft ausgesetzt. wobei ein vollständiges Verschwinden des Oberflächenchlorids und die Bildung von Nitrat bzw. Nitrit beobachtet wird [Nießner].

2.2. Photoelektronenspektroskopie [Briggs]

2.2.1. Grundlegende Prozesse

In der Photoelektronenspektroskopie wird die kinetische Energie von Photoelektronen gemessen. Aufgrund der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung der Energie $h\nu$ mit der Elektronenhülle von Atomen werden Elektronen, die mit der Bindungsenergie E_B an die Kerne gebunden sind, im Falle von $h\nu > E_B$ als Photoelektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} aus dem Potentialfeld der Atome freigesetzt. Es bleibt ein einfach geladenes Ion zurück. Dieser Vorgang wird als photoelektrischer Effekt bezeichnet, wobei die kinetische Energie der erzeugten Photoelektronen in erster Näherung (Koopmans Theorem) durch (1) gegeben ist.

$$E_{kin} = h\nu - E_B \quad (1)$$

Die Signale in einem Photoelektronenspektrum entsprechen Photoelektronen mit verschiedenen kinetischen Energien. Die Signalintensität ist proportional zum Fluß der aus einem Orbital eines Elementes freigesetzten Photoelektronen. Nach der experimentellen Bestimmung von E_{kin} lassen sich die elementspezifischen Bindungsenergien von Valenz- und kernnahen Elektronen berechnen.

In Abb. 1 sind die dem photoelektrischen Effekt (a, b) folgenden Sekundärprozesse (c, d) schematisch dargestellt. In beiden Fällen handelt es sich um die Relaxation des angeregten Systems, bei der Elektronen aus höheren Schalen den freigewordenen Platz auf dem niedrigeren Energieniveau besetzen. Die Aussendung eines Röntgenquants (c) wird als Röntgenfluoreszenz bezeichnet und bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ausgenutzt. Der strahlungslose Übergang unter Aussendung eines Elektrons und Zurücklassung eines zweifach geladenen Ions ist als "Augereffekt" bekannt (d) und findet Anwendung in der Augerelektronenspektroskopie.

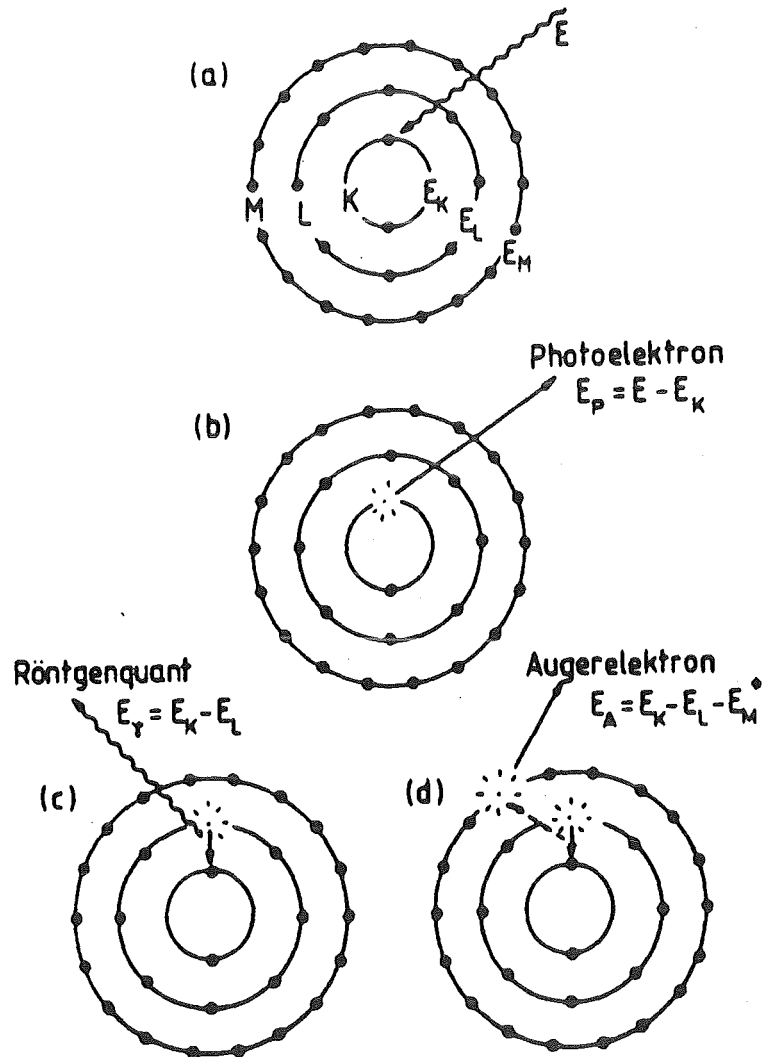


Abb. 1: Schema der physikalischen Prozesse bei der Photoelektronenspektroskopie. (a), (b): photoelektrischer Effekt als primärer Prozess und Röntgenfluoreszenz (c) sowie Augereffekt (d) als Sekundärprozesse.

Die Orbitalenergie eines Elektrons mit Nebenquantenzahl $l > 0$ ist aufgrund der Kopplung zwischen Elektronenspin- und Bahndrehimpuls gemäß der parallelen und antiparallelen Einstellmöglichkeiten symmetrisch in zwei Energiezustände aufgespalten. Nach Gl. (1) besitzen dann auch die entsprechenden Photoelektronen unterschiedliche kinetische Energie, was sich im Spektrum in

einem Dublett ausdrückt. Das Intensitätsverhältnis der Teilsignale kann mit einem Kopplungsschema (R.S.-Schema, j-j-Schema) bestimmt werden. So ergibt sich z.B. nach dem j-j-Schema für ein p-Elektron (Bahndrehimpulsquantenzahl $l=1$, Spinquantenzahl $s=+1/2$) eine Aufspaltung in zwei Energieniveaux, die durch die Quantenzahlen

$$j_1 = l+s \quad (2)$$

$$j_2 = l-s \quad (3)$$

charakterisiert sind. Die relativen Intensitäten der beiden Komponenten ergeben sich aus der Anzahl $2j+1$ der jeweils möglichen magnetischen Unterzustände:

$$2j_1+1/2j_2+1 = 2 \quad (4)$$

Je nach Betrag der Energieaufspaltung beobachtet man im Photoelektronenspektrum zwei getrennte Linien im Verhältnis 2:1 oder ein nicht aufgelöstes, entsprechend asymmetrisch verbreitertes Signal. Eine analoge Energieaufspaltung wird durch die Spin-Kopplung eines ungepaarten Valenzelektrons mit einem, infolge der Photoionisation entstandenen ungepaarten Elektron in einem kernnahen Orbital, verursacht. Sie ist als Multiplettaufspaltung bekannt und tritt bevorzugt bei Übergangsmetallen auf. Desweiteren drücken sich Anregungsprozesse zweiter Ordnung im XPS-Spektrum aus. Durch primäre Photoelektronen angeregte Valenzelektronen erzeugen "Shake-up-" und "Shake-off-Satelliten". Anregung des Elektronengases von Metallen führt zu "Plasmonensignalen".

Zur Nomenklatur der Photopeaks eines Elementes wird das Elementsymbol einem Orbitalkürzel vorangestellt, welches das Orbital bezeichnet, aus dem das entsprechende Photoelektron stammt (z.B. N 1s). Wenn Spin-Bahn-Aufspaltung vorliegt, werden die beiden Komponenten zusätzlich mit der entsprechenden Quantenzahl bezeichnet (z.B. S $2p_{3/2}$, S $2p_{1/2}$).

2.2.2. Bindungsenergie und "Chemische Verschiebung"

Für ein bestimmtes Atom gilt:

Photoelektronen, die aus dem Valenzband stammen, werden mit hoher kinetischer Energie emittiert und repräsentieren die ursprünglich schwachen Bindungen der Elektronen an die Kerne. Die entsprechenden Photopeaks befinden sich deshalb im Spektrum bei kleinen Bindungsenergien und besitzen aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts des Valenzbandes gegenüber Röntgenstrahlung kleine Intensitäten. Die Valenzelektronen werden deshalb besser mit der Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie (UPS) ausgemessen. Die Photopeaks mit höherer Bindungsenergie entsprechen jenen Photoelektronen, die aus zunehmend kernnäheren Orbitalen freigesetzt werden.

Die Bindungsenergie eines bestimmten Elektrons erhöht sich mit zunehmender effektiver Kernladung der Atome. Insofern stellen die aus den Photopeaks erhältlichen Bindungsenergien in erster Näherung atomspezifische Orbitalenergien dar, die zur Elementanalyse ausgenutzt werden.

Ein sekundärer Effekt wird in Analogie zur NMR (Nuclear Magnetic Resonance) als *chemische Verschiebung* bezeichnet und erweitert die elementspezifischen Informationen dahingehend, daß aufgrund der spezifischen Signalverschiebung eine chemische Charakterisierung des Zustandes und der Umgebung eines Atoms möglich wird. Die chemische Verschiebung (δ) einer Spezies wird auf den entsprechenden Elementzustand bezogen und als Differenz der jeweiligen Bindungsenergien (kinetischen Energien) ausgedrückt.

$$\delta = E_B(\text{Spezies}) - E_B(\text{Element}) \quad (5)$$

So können z.B. Oxydationszustände, sowie in vielen Fällen sogar innerhalb eines Oxydationszustandes eine beschränkte Auswahl an möglichen Bindungspartnern zugeordnet werden. Darüberhinaus ist in manchen Fällen die Unterscheidung von Gitterstrukturen und Phasenzuständen bei Festkörpern und Adsorptionszuständen von Gasen möglich.

Der physikalische Hintergrund der chemischen Verschiebung besteht in den verschiedenen Möglichkeiten der energetischen Beeinflussung von sowohl Ausgangs- als auch Endzustand der Photoionisation. Der Ausgangszustand wird vornehmlich durch alle Parameter, die sich auf die Orbitalenergie auswirken, z.B. durch die Polarität der Bindung beeinflusst; dabei führt vor allem die Abnahme der Elektronendichte am Kern durch Änderung des Valenzzustandes zur Erhöhung

der Bindungsenergien aller Elektronen und zu einer entsprechenden Verschiebung der Signale zu höheren Werten. Die Energie des Endzustandes wird dagegen durch intra- und extraatomare Relaxationsbeiträge wie z.B. Polarisation zwischen dem Elektronenloch und benachbarten Elektronenhüllen bestimmt.

2.2.3. Informationstiefe, Signalintensität und Quantifizierung

Informationstiefe

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine oberflächenempfindliche Analyseverfahren. Verantwortlich dafür ist die geringe Austrittstiefe der Photoelektronen. Der Fluß, der von einer inneren Schicht der Materie durch die Oberfläche hindurchtretenden Photoelektronen (J_x) und somit die Intensität des Signals, nimmt aufgrund der inelastischen Streuung an Materie mit zunehmender Tiefe x dieser Schicht (Austrittstiefe) exponentiell ab. Quantitativ läßt sich dies folgendermaßen formulieren:

$$J_x = J_0 * e^{-\frac{x}{\lambda * \cos\tau}} \quad (6)$$

J_0 : Fluß ungestreuter Photoelektronen eines bestimmten Orbitals aus einer Atomlage

x : Austrittstiefe

λ : inelastische mittlere freie Weglänge

τ : Beobachtungswinkel (bezogen auf Probenormale)

Aus Gl. (6) wird deutlich, daß die Oberflächenempfindlichkeit durch die mittlere freie Weglänge λ als energieabhängige Materialkonstante und den Beobachtungswinkel τ bestimmt wird. Die Informationstiefe von XPS bezeichnet nun jene Schichttiefe einer Probe, aus der noch ein meßbarer Fluß an Photoelektronen erhalten werden kann. Gl (6) ergibt für $\frac{J_x}{J_0} = 0,05$ (95 %iger Verlust durch Streuung an Materie) eine Schichttiefe von $x = 3\lambda * \cos\tau$. Da die mittlere freie Weglänge λ in Festkörpern zwischen 0,2 und 30 nm beträgt {[Powell], [Itoh]}, resultiert für die Abschätzung der Informationstiefe von XPS ein Wert < 100 nm. Der Gesamtfluß der Photoelektronen J_{Ges} ergibt sich schließlich aus der Summe der Beiträge aus allen Tiefen:

$$J_{\text{Ges}} = \int_{x=0}^{x \rightarrow \infty} J_x dx \quad (7)$$

$$J_{\text{Ges}} = J_0 \int_{x=0}^{x \rightarrow \infty} e^{-\frac{x}{\lambda \cdot \cos \alpha}} dx \quad (8)$$

Mit dem über die gesamte Tiefe der Probe summierten, von der Informationstiefe abhängigen Anteil des Detektionsfaktors :

$$D_T = \int_{x=0}^{x \rightarrow \infty} e^{-\frac{x}{\lambda \cdot \cos \alpha}} dx \quad (9)$$

ergibt sich schließlich folgende Formulierung:

$$J_{\text{Ges}} = J_0 \cdot D_T \quad (10)$$

Intensität und Quantifizierung

Die Gesamtintensität $I_{\text{Ges}}(E)$ eines Photopeaks des Elementes E ist proportional zum Gesamtfluß $J_{\text{Ges}}(E)$ und kann nach Gl. (11) und (12) mit der Atomkonzentration $N(E)$ (flächenbezogene Atomdichte) korreliert werden:

$$\begin{aligned} I_{\text{Ges}}(E) &= c \cdot J_{\text{Ges}} \\ &= c \cdot N(E) \cdot F(E_{\text{kin}}) \cdot \sigma_0 \cdot D_T(E_{\text{kin}}) \end{aligned} \quad (11)$$

$$I_{\text{Ges}}(E) = k \cdot N(E) \cdot F(E_{\text{kin}}) \cdot \sigma_0 \cdot D_T(E_{\text{kin}}) \cdot T(E_{\text{kin}}) \cdot L(\alpha) \cdot \cos \alpha \quad (12)$$

Darin bedeuten:

c, k	Proportionalitätskonstanten
σ_0	Wirkungsquerschnitt des betreffenden Orbitals
F	beobachtete Fläche
D_T	Informationstiefeabhängiger Teil des Empfindlichkeitsfaktors
T	Transmission des Spektrometers
$L(\alpha) \cdot \cos \alpha$	Asymmetriefunktion der räumlichen Intensitätsverteilung der Photoemission mit dem Beobachtungswinkel α .

Zur Quantifizierung eines Bestandteiles im Oberflächenbereich der Probe (s. Kap. 3.1.) erfolgt zunächst der Abzug des Signaluntergrundes. Dann wird die Intensität des Nutzsignals aus der Peakfläche (wegen der apparativen Verbreiterung des Liniensignals) bestimmt, wobei die Gesamtfläche des eventuell durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Peaks ermittelt werden muß. Schließlich erfolgt die Korrektur gemäß der verschiedenen Nachweisempfindlichkeiten der Elemente. Eine Absolutbestimmung der Atomkonzentration $N(S)$ mit Hilfe von Gl.(12) ist zwar möglich, führt aber oft zu schlechten Ergebnissen, da nicht alle Parameter mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind. Deshalb werden folgende relative Bestimmungsmethoden bevorzugt:

Bildung von Intensitätsverhältnissen zwischen

- 1) dem Signal von der Probe und einem externen Standard,
- 2) verschiedenen Signalen von der Probe, wobei eines als unveränderlich und als interner Standard betrachtet wird,
- 3) dem Signal von der Probe und einem unveränderlichen Bezugselement (z.B die Summe aller empfindlichkeitskorrigierten Intensitäten).

Dabei werden im Falle 2) und 3) die in Gl. (12) auftretenden unbestimmten Parameter eliminiert, in 1) nur unter der Voraussetzung der Konstanz der Parameter unter den experimentellen Bedingungen. Es resultieren Verhältnisse von Atomkonzentrationen mit der Genauigkeit von $\pm 10\%$ [Ertl].

2.3. Gasmassenspektrometrie (GMS) [Ullmann]

Die in der Gasphase vorliegenden Moleküle werden zunächst ionisiert, die gebildeten Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/e) getrennt und schließlich gezählt. Das Ergebnis ist entweder ein Spektrum in dem die Intensität gegen m/e aufgetragen ist oder ein Zeitprofil in welchem die Intensität einiger m/e -Werte in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt ist. Die im Spektrum auftretenden Intensitäten sind den Partialdrücken der in einer Gasmischung vorliegenden Komponenten proportional und können zur qualitativen und quantitativen Gasanalyse verwendet werden. Bei geeigneter Geometrie zwischen Probe und Massenspektrometer kann direkt der in das Spektrometer eintretende Gasfluß wandstoßfrei registriert werden [McCarroll] (s.Kap 3.1).

Ionisation

Bei der Elektronenstoßionisation werden in einem Ionisationsraum, Elektronen aus einer Glühkathode emittiert und im elektrischen Feld auf eine Anode beschleunigt, wobei sie Energien zwischen 50 und 100 eV aufnehmen. Durch Stoß mit den Gasmolekülen entstehen angeregte positive Molekülionen, die anschließend in Fragmentionen zerfallen können. Zusätzlich treten bei den Molekülionen Umlagerungen (Wanderung von z.B. H) und Abspaltung von stabilen Neutralteilchen auf (z.B. H₂O, HCN, CO, N₂).

Die so entstandenen Ionen werden senkrecht zum Elektronenstrahl mittels eines elektrischen Feldes aus dem Ionisationsraum als konstanter Ionenstrom extrahiert. Die Linienzahl im Spektrum wird vor allem durch die Stabilität der Molekül- und Fragmentionen unter den gegebenen Ionisationsbedingungen vorgegeben. Die Höhe der Elektronenenergie beeinflusst die Fragmentierung. Bei Gleichheit von Elektronenenergie und Ionisationsenergie eines Moleküls sind vornehmlich Molekülionen und keine Fragmente zu erwarten. In diesem Fall ist jedoch die Ionenausbeute zur Realisierung ausreichender Empfindlichkeiten zu klein, sodaß Elektronenenergien benutzt werden, die ein Ausbeutemaximum liefern. Dabei führt die überschüssige Energie zur Anregung von Molekülionen und schließlich zur Fragmentierung. Desweiteren führt sowohl eine Druck- als auch eine Temperaturerhöhung in der Ionisationsregion infolge zunehmender Stöße zu einem größeren Fragmentanteil.

Massentrennung

Die Massentrennung erfolgte mittels eines Quadrupol-Massenfilters. Dabei wird in einem Zylinder zwischen vier parallel angeordneten Stäben ein Quadrupolwechselfeld erzeugt, welches einem Gleichfeld überlagert ist. Die in ein definiertes Feld eintretenden Ionen werden zu Schwingungen angeregt, deren Amplitude nur für solche Ionen begrenzt bleibt, die ein bestimmtes m/e aufweisen. Diese Ionen können das Filter passieren, während die anderen an der Zylinderwand entladen werden. Die Massentrennung erfolgt durch kontinuierliches verändern der Gleich- und Wechselspannung unter Beibehaltung einer konstanten Amplitude.

Intensität und Quantifizierung

Die durch das Massenfilter hindurchtretenden Ionen werden im Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verstärkt und als Pulse gezählt. Die Intensität $I_{m,k}$ des Signals einer Komponente k , bei der Masse m , ist direkt proportional zum entsprechenden Ionenstrom und letztendlich zum Partialdruck bzw. Teilchenstrom J_k der Komponente in der Mischung:

$$I_{m,k} = E_{m,k} * J_k \quad (13)$$

Die Proportionalitätskonstante in Gl.(13) wird als Absolutempfindlichkeit des Komponentensignals bei der Masse m bezeichnet und ist vor allem abhängig von den Ionisationsbedingungen. Für quantitative Analysen werden Absolutempfindlichkeiten eines Signals in Abhängigkeit von verschiedenen Meßbedingungen aus Eichmessungen bestimmt, woraus dann Teilchenströme berechnet werden können. Für relative Betrachtungen genügt unter der Voraussetzung konstanter Absolutempfindlichkeiten die Bildung von Signalverhältnissen zur Berechnung von Teilchenstromverhältnissen.

3. Experimentelles

3.1 Beschreibung des Analysesystems

Allgemeines

Alle Experimente wurden in der Analysenkammer des MAX 200- (Micro Area XPS 200 μ m) Systems der Fa. Leybold AG (Köln) durchgeführt. Dieses realisiert einen Verbund der oberflächenanalytischen Methoden XPS, SIMS (Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie) und SNMS (Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie) mit der Gasmassenspektrometrie. Die genannten Analysemethoden arbeiten im Ultrahochvakuum ($p < 10^{-5} \mu\text{bar}$), das durch 2 Drehschiebervorpumpen, 3 Turbomolekularpumpen sowie einer Ionengetter-Pumpe und einer Titansublimationspumpe aufrecht erhalten wird. Abb. 2 zeigt eine Schemazeichnung mit allen für die Experimente wichtigen Komponenten:

Die Proben werden bei (1) in die Transferkammer (2) eingegeben und im Magazin (3) gehalten. Das Einschleusen der Probe in die Analysenkammer (4) wird mithilfe des Transferstabs (5) vorgenommen, indem die Probe durch das geöffnete Schieberventil (6) auf den Probenmanipulator (7) transportiert wird. Dort kann sie durch fünf voneinander unabhängige Bewegungsrichtungen relativ zu den Analyseeinrichtungen programmgesteuert positioniert werden. Desweiteren besitzt der Manipulator Anschlüsse für das Erhitzen (Wolframdraht-Widerstandsheizung) und Abkühlen (indirekt durch flüssigen Stickstoff) der Probe sowie die Möglichkeit der Temperaturkontrolle und der Probenstrommessung. Die XPS-Messungen erfolgten durch die Anregung mithilfe der Röntgenquelle (8) und Analyse der Photoelektronen im Energieanalysator (9). Die Gasmassenspektrometrie wird durch das multifunktionelle SSM Modul (10) realisiert, indem ein Elektronenstrahlionisator, ein Quadrupol-Massenspektrometer und ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) integriert ist. Die Argon-Ionenquelle (11), als Anregungsquelle, ermöglicht in Verbindung mit dem SSM-Modul, als Analysator, die anderen oberflächenanalytischen Methoden SIMS und SNMS. Für die Begasungsexperimente wurde das dafür konzipierte Gaseinleitungssystem (12) mit der beweglichen Effusionsquelle (13) und der am Massenanalysator fixierten Gasquelle (14) angeschlossen. Für die Untersuchung mit künstlichem Sonnenlicht wurde eine Xenon-Hochdrucklampe (15) vor ein Quarzfenster gesetzt.

Für die Begasungsexperimente wurde das dafür konzipierte Gaseinleitungssystem (12) mit der beweglichen Effusionsquelle (13) und der am Massenanalysator fixierten Gasquelle (14) angeschlossen. Für die Untersuchung mit künstlichem Sonnenlicht wurde eine Xenon-Hochdrucklampe (15) vor ein Quarzfenster gesetzt.

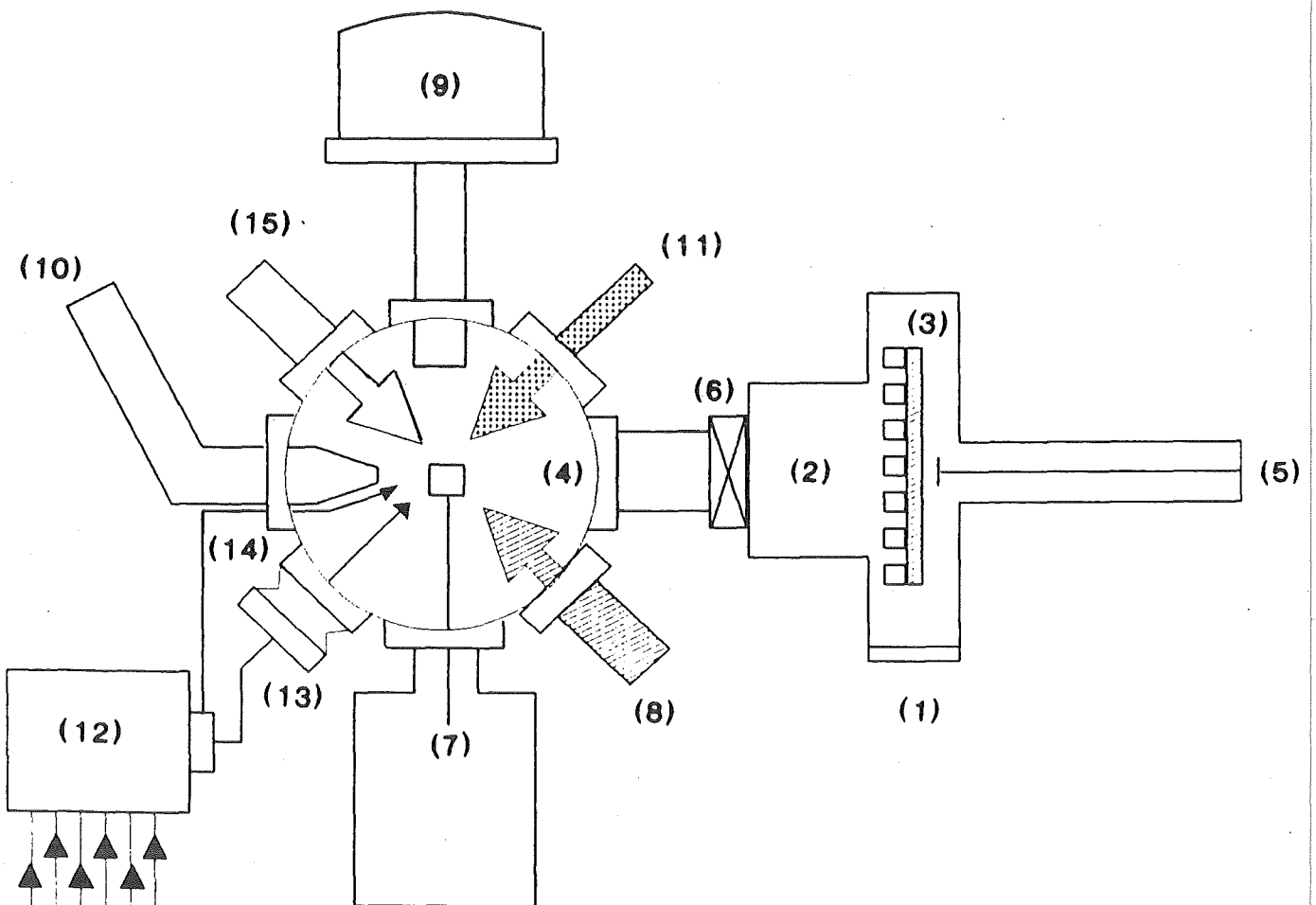


Abb. 2: Schema des Oberflächenanalyse-Systems MAX 200. (1) Probeneintritt, (2) Transferkammer (3) Magazin, (4) Analysenkammer, (5) Transferstab, (6) Schieberventil, (7) Probenmanipulator, (8) Röntgenquelle, (9) Energieanalysator, (10) SSM-Modul, (11) Ionenquelle, (12) Gaseinlaßsystem (13) bewegliche Gasquelle, (14) fixierte Quelle, (15) Xe-Hochdrucklampe.

XPS-Messungen

Die Probenanregung erfolgte mit einer Röntgenquelle, die wahlweise mit einer Aluminium- oder einer Magnesium-Anode betrieben werden konnte. Zur Schonung der begasten Proben wurde die Anregungsleistung von 100W (Emissionsstrom = 10mA, Hochspannung 10kV) nicht überschritten. Die Energieanalyse der Photoelektronen erfolgte in einem elektrostatischen hemisphärischen Analysator (Typ EA11 de Fa. Leybold). Dieser wurde im CAE (Constant Analyser Energy)-Modus betrieben, bei dem alle Photoelektronen sukzessive durch ein sich stetig erhöhendes Potential am Eintrittsspalt auf eine konstante Durchlaßenergie abgebremst werden. Sie betrug in den meisten Messungen 50 eV. Nach jeder Begasung wurde je eine etwa 30 minütige Messung mit Al- und Mg-Anregung angeschlossen, wobei folgende Regionen des Photoelektronenspektrums aufgenommen wurden: Na 1s, N 1s, O 1s, Cl 2p, C 1s.

Die Auswertung der Signale wurde mithilfe des Prozeßsteuerungs- und Auswerteprogramms DS 100 (Leybold AG) vorgenommen. Dabei erfolgte zunächst der Untergrundabzug der Spektren nach dem Verfahren von Shirley [Shirley]. Anschließend wurden die Signale integriert, mit Hilfe der Empfindlichkeitsfaktoren von Scofield korrigiert und schließlich als Intensitätsverhältnis bezüglich des konstanten Na-Signals angegeben. Die so ermittelten Intensitätsverhältnisse verschiedener Spezies entsprechen **Atomzahlverhältnissen**, bezogen auf die konstante Oberflächenkonzentration des Natriums. Diese werden in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der Reaktionsumsätze (in [%]) herangezogen. Demgegenüber wird in den gezeigten XPS-Spektren der Vergleich zwischen gleichen Signalen aus verschiedenen Messungen anhand der nicht empfindlichkeitskorrigierten **relativen Intensitäten** vorgenommen, die jeweils auf Natrium bezogen wurden.

Zur Bestimmung der zu einem Signal gehörigen **Bindungsenergie** mußte die Energieskala, vor allem aufgrund der vorliegenden elektrostatischen Aufladung der Salzproben und der damit verbundenen Verschiebung der Signale geeicht werden. Als Bezug wurde das Na 1s-Signal mit der Bindungsenergie 1071,5 eV benutzt, welche zwischen den Werten für NaNO_3 (1071,4 eV) und NaCl , NaNO_2 (1071,6 eV) liegt [Wagner, auf 84,0 eV bezogen]. Eine chemische Verschiebung des Na 1s-Signals von $>0,3\text{eV}$ ist für die zu identifizierenden stickstoffhaltigen Salze nicht zu erwarten. Die Identifizierung von Signalkomponenten unter einem Gesamtsignal gelang dadurch, daß letzteres mit Hilfe eines ebenfalls im DS100-Programm verfügbaren Kurvensyntheseverfahrens aus möglichst immer dem gleichen Satz von Einzelkomponenten (bezüglich Anzahl, Bindungsenergie,

Halbwertsbreite) minimaler Anzahl rekonstruiert wurde. Die resultierenden Bindungsenergien und Intensitäten wurden dann zur Verbindungszuordnung mit Standard- und Literaturdaten verglichen.

Gasmassenspektrometrische Messungen

Zur Ionisation der Gasmoleküle diente ein Elektronenstoßionisator, der mit einer Energie von 90 eV betrieben wurde. Der Emissionsstrom betrug 1mA. Die Massentrennung erfolgte in einem Quadrupol-Massenspektrometer. Schließlich wurden die Ionen durch einen SEV im Zählbetrieb nachgewiesen. Es waren zwei Betriebsarten der Massenspektrometrie möglich: Einerseits konnte ein Massenspektrum aufgenommen werden, andererseits war die zeitaufgelöste Beobachtung von maximal 16 Massensignalen möglich. Zur Beobachtung der Gasphase während der Begasungsexperimente kam die zeitaufgelöste Betriebsweise zur Anwendung. Zur halbquantitativen Charakterisierung der Gasphase wurden aus den Massenspektren die Intensitätsverhältnisse der Massen untereinander herangezogen und diese mit den Spektren einschlägiger Atlanten der Massenspektrometrie verglichen [Stenhagen]. Aus dem zeitlichen Intensitätsverlauf einer bei einer chemischen Reaktion entstehenden Gasspezies konnte bei der besonderen Geometrie zwischen begaster Probe und Massenanalysator (Kap. 3.2) der wandstoßfreie Nachweis erfolgen und direkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen werden [McCarroll]. Voraussetzung dafür war, daß der Betriebsdruck des Massenspektrometers (max. $5 \cdot 10^{-2}$ μ bar im Ionisatorraum) eingehalten wurde. Dann ist der Fluß der Gasmoleküle hinein in den Ionisatorraum im Vergleich zum Fluß heraus (infolge von Abpumpen und Ionisation) genügend klein und die gemessene Zählrate entspricht dem von der Probe stammenden Gasfluß und nicht einem Gasdruck.

Zur Auswertung der zeitlichen Intensitätsverläufe wurde das Integral der Intensitäten der jeweiligen Signale über die gesamte Reaktionszeit auf 100 % gesetzt und die zeitabhängigen Intensitäten darauf bezogen. So resultieren Reaktionsgeschwindigkeiten in $\frac{\%}{\text{Zeit}}$ bezogen auf die Gesamtzahl der entstandenen Moleküle.

3.2. Gaseinleitungssystem

Gasaufbereitung

Abb. 3 zeigt schematisch das für Begasungsexperimente konzipierte System zur Gasaufbereitung, welches dafür ausgelegt ist eine Mischung von maximal 6 verschiedenen Gasen in definierten Partialdruckverhältnissen und wählbaren Totaldrücken zu realisieren. Das System stellt ein Regelkreis dar, dessen Meßglied ein Massenspektrometer (Ionisator, Quadrupol, Faraday Becher) ist, das wahlweise durch verschiedene Blenden vor dem höheren Druck in der Mischkammer geschützt werden kann. Ein Rechner dient als Kontrollglied des Regelkreises und empfängt die Informationen des Massenspektrometers, die als Spektrum auch direkt angezeigt werden können. Letztere werden als Ist-Werte mit den eingestellten Sollwerten verglichen. Dabei wird eine der Differenz entsprechende Spannung generiert und auf die als Stellglieder dienenden elektromagnetischen Ventile übertragen. Diese öffnen sich entsprechend der anliegenden Spannung und bewirken im Massenspektrum einen Anstieg desjenigen Signals, welches dem eingelassenem Gas entspricht, worauf wiederum das Kontrollglied entsprechend reagiert.

Das System steht unter Vakuum, das durch 2 Drehschiebervorpumpen und 2 Turbomolekularpumpen (1 an der Mischkammer, 1 am Massenspektrometer) ohne Gasbelastung bei etwa $5 \cdot 10^{-4} \mu\text{bar}$ gehalten wird. Der Betriebsdruck bei Gaszufuhr kann etwa im Bereich von $1 \mu\text{bar}$ bis $2 \cdot 10^4 \mu\text{bar}$ sinnvoll geregelt werden. Bei Drücken oberhalb von $100 \mu\text{bar}$, wurde die Turbomolekularpumpe an der Mischkammer durch Schieber abgetrennt und das System ausschließlich über die Vorpumpe abgepumpt. Deshalb mußte das Vorvakuum durch eine Adsorptionsfalle am Ansaugstutzen ölfrei gehalten werden. Schließlich konnte die eingeregelte Gasmischung über ein Ventil (Abb. 3, Einlaßventil) in die Analysenkammer überführt werden, wo einerseits die zu begasende Probe positioniert war und andererseits zum Vergleich der Gaszusammensetzung vor und nach dem Transport ein Gasmassenspektrum aufgenommen werden konnte.

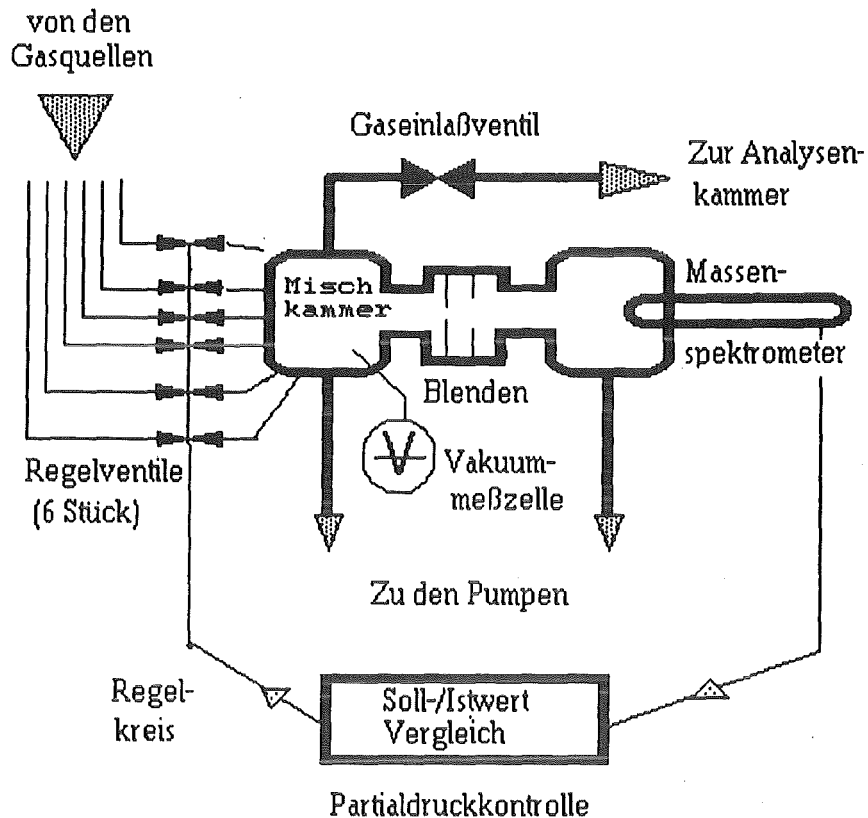


Abb. 3: Schema des Systems zur Gasaufbereitung vor dem Einlaß in die Analysenkammer. Durch den Regelkreis kann die definierte Mischung von Gasen und die Einstellung des Totaldrucks realisiert werden.

Geometrie der Probenbegasung und Gasmassendetektion.

Um einerseits die erforderliche Begasungshomogenität und die notwendigen Drücke über der Probe zu ermöglichen (vgl. Kap. 4.1.) und andererseits eine optimale Gasmassendetektion dicht vor der Probe zu realisieren wurde in Anlehnung an eine Vorschrift aus der Literatur [Campbell] die in der Abb. 4 dargestellte Geometrie zwischen Effusionsquelle, Probe und der Öffnung des Massenspektrometers umgesetzt. Dabei besitzt die Effusionsquelle eine Öffnung mit dem Durchmesser 0,3 mm. Die Probe steht mit ihrer Oberfläche senkrecht zur Quellenachse, im Abstand ihres halben Durchmessers vor dem Quellenende.

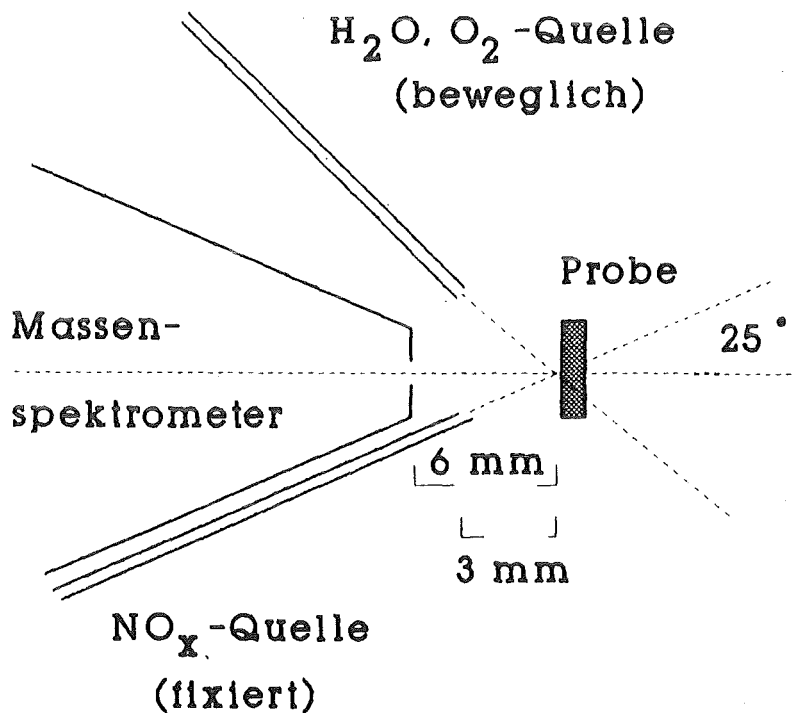


Abb. 4: Geometrie der Probenbegasung und Gasmassendetektion.

3.3. NaCl-Substrat

Zur Herstellung des NaCl-Substrats wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von $1 \pm 0,5$ mm aus reinem NaCl p.A. (Fa. Merck) gepresst. Um eine reproduzierbare Oberflächentopologie zu gewährleisten wurde bei jedem Preßvorgang ein Druck von $40 \frac{\text{kN}}{\text{cm}^2}$ über eine Zeit von 1 Minute aufgewandt. Diese Tabletten wurden unter Niob-Blenden mit einem Lochdurchmesser von 8 mm auf einen Probenhalter montiert. Letzterer konnte für die temperaturabhängigen Experimente über eine integrierte Wolframdraht-Widerstandsheizung erwärmt und über einen Kühlfinger, der bei Bedarf mit dem Probenhalter in Kontakt gebracht wurde, gekühlt werden. Zur Temperaturmessung diente ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement, welches auf eine Referenztablette mit Hilfe einer Silbersuspension aufgeklebt wurde. Die Referenztablette wurde dann wie schon die Proben-tablette unter die Blende aus Niob auf den Probenhalter montiert (siehe Abb. 5). Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einem geeichten Regelgerät, welches mit dem Thermoelement und

der Probenheizung in Verbindung stand und die vorgewählte Temperatur auf $\pm 2^\circ\text{C}$ genau einregelte.

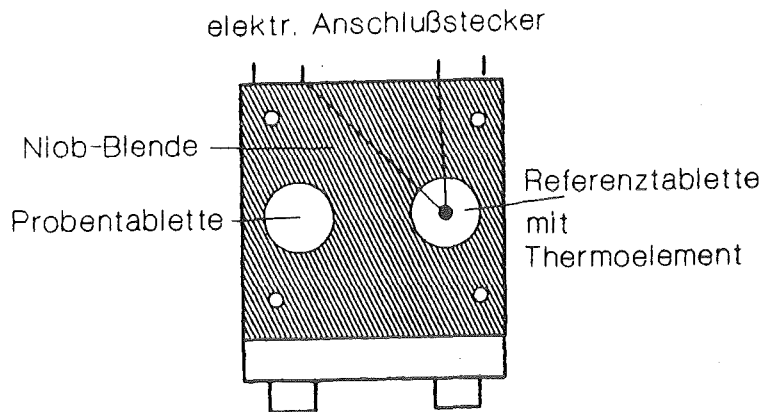


Abb. 5: Probenhalter in der Aufsicht. Proben- und Referenztablette sind unter einer Nioblende gehalten.

Gase

Für die Begasungsexperimente kamen folgende Gase der Fa. Messer Griesheim zur Anwendung:

- 1) NO_2 mit einer garantierten Reinheit von 98,5 %. Als Verunreinigungen werden Wasser und Salpetersäure angegeben.
- 2) NO mit einer garantierten Reinheit von 99,9 %. Als Verunreinigungen werden Stickstoff und Kohlenmonoxid angegeben.
- 3) O_2 mit einer garantierten Reinheit von 99.999 %. Als Verunreinigung wird CO angegeben.

Für die Begasung mit Wasser wurde ein selbst gebauter Wassergenerator benutzt. Dazu wurde ein mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gefüllter Behälter evakuiert und direkt über ein Regelventil an die Analysenkammer angeschlossen.

3.4. Vorgehen bei einem Begasungsexperiment

- 1) Einschleusen der Probe, Einstellung der Begasungsposition, Einregeln der Proben temperatur, Abpumpen des Rezipienten auf $1 \cdot 10^{-5} \mu\text{bar}$.
- 2) Beginn der zeitaufgelösten Massenspektrometrie in der Analysenkammer, zur Kontrolle der Gaszusammensetzung vor und während der Begasung.
- 3) Einstellung des Vordrucks in der Mischkammer des Gasaufbereitungssystems und Kontrolle der Zusammensetzung des Gasangebots. Der Vordruck betrug zwischen 100 und $1,5 \cdot 10^4 \mu\text{bar}$
- 4) Beginn der Begasung durch Öffnen des Einlaßventils zwischen Gasaufbereitungs- und Analysesystem. Der Druck in der Analysenkammer stieg dabei auf 0,001 - 0,5 μbar .
- 5) Beendigung der Begasung durch Schließen des Einlaßventils.
- 6) Abpumpen der Analysenkammer auf $5 \cdot 10^{-5} \mu\text{bar}$. Einstellen der XPS-Meßposition (erforderte zusammen ca. 5 min).
- 7) Beendigung der massenspektrometrischen Messung in der Analysenkammer. Durchführung der beiden XPS-Messungen (Al-, Mg-Anregung).

4.1. Methodische Ergebnisse

Zur Realisierung atmosphärischer Partialdrücke von NO_x im Bereich von 0,1 bis 10 μbar am Ort der Probe mußte aufgrund der in der Analysenkammer des Meßsystems notwendigen Beschränkung des Arbeitsdruckes unterhalb von 0,1 μbar eine geeignete Geometrie zwischen Gaseinleitung und Probe gefunden werden. Die Begasungsgeometrie sollte neben dem erforderlichen Druckunterschied zwischen Probe und Analysenkammer eine ausreichende Homogenität des Druckes über den gesamten Querschnitt der Probe ermöglichen. Die in der vorliegenden Arbeit realisierte Begasungsgeometrie orientierte sich an der Beschreibung eines Cosinus-Emitters [Campbell].

Bestimmung des Verstärkungsfaktors

Der Verstärkungsfaktor V ist abhängig von der Begasungsgeometrie und stellt das Verhältnis zwischen dem Druck über der Probe P_{Pr} und dem isotropen Druck in der Analysenkammer P_{Ak} dar:

$$V = \frac{P_{Pr}}{P_{Ak}} \quad (14)$$

Zur Berechnung der P_{Pr} aus den meßbaren P_{Ak} musste der Verstärkungsfaktor bestimmt werden. Dazu wurde die Druckabhängigkeit der NO_2 -Wechselwirkung mit NaCl (Stickstoffixierung) als Indikationsmethode ausgenutzt.

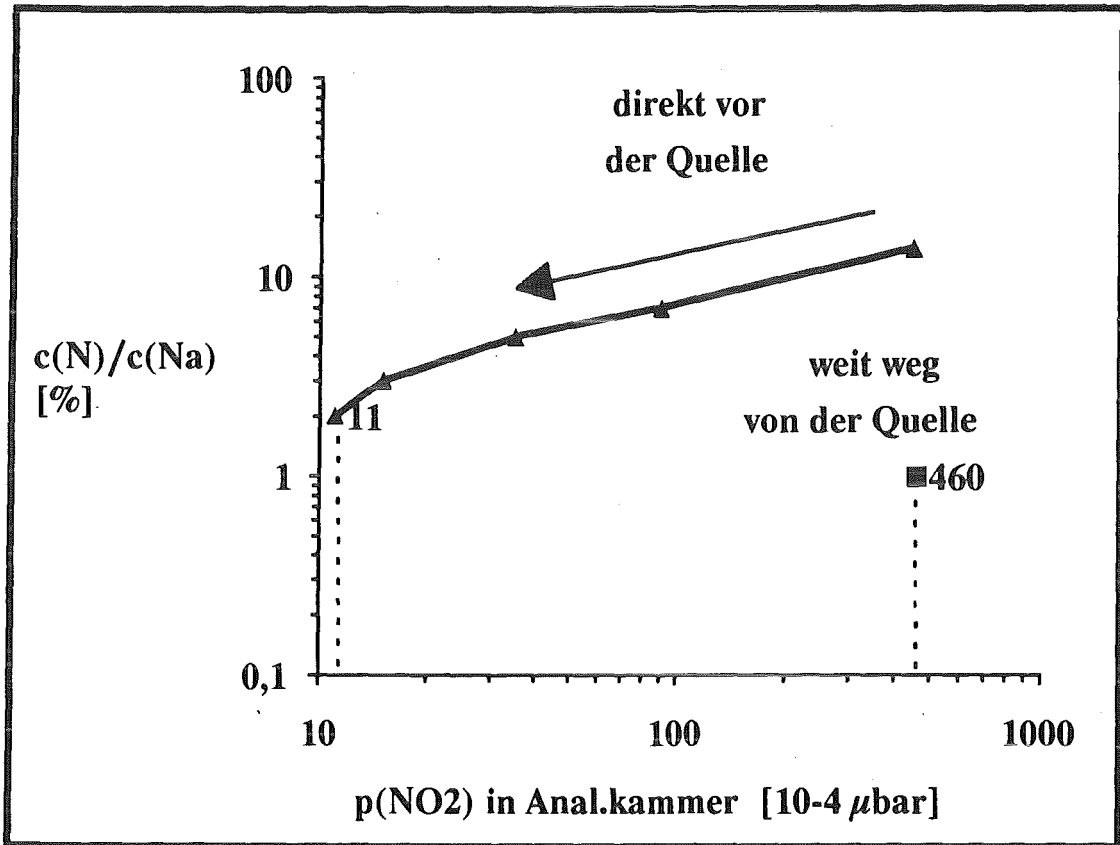


Abb. 6: Vergleich der Produktbildung für zwei unterschiedliche Anordnungen der Probe relativ zur NO_2 -Quelle, zur Bestimmung des Verstärkungsfaktors. Dieser ergab sich zu $V = 40 \pm 10$.

Wie in Abb. 6 zu erkennen ist, werden die Reaktionsumsätze aus den XPS-Stickstoffsignale nach Gasexpositionen bei unterschiedlichen geometrischen Anordnungen der Probe relativ zur Gasquelle verglichen. Im ersten Fall ist die Probe weit weg von der Gasquelle positioniert und dem isotropen Analysenkammerdruck ausgesetzt. Nach einer 15 minütigen Begasung bei 25°C mit $P_{\text{Ak}} = 0,046 \mu\text{bar}$ NO_2 resultierte ein Stickstoff/Natrium Signalverhältnis von 1%. Im zweiten Fall befand sich die Probe 3 mm vor der Gasquelle, mit der Oberfläche senkrecht zur Quellenachse. In dieser Anordnung wurde in einer Serie von Experimenten der Begasungsdruck sukzessiv erniedrigt und alle anderen Bedingungen konstant gehalten, bis etwa das gleiche Signalverhältnis Stickstoff/Natrium wie im Fall 1 resultierte- bei $P_{\text{Ak}} = 0,0011 \mu\text{bar}$ ca. 2%. Der Quotient dieser beiden Drücke ist der Verstärkungsfaktor. Er beträgt 40 ± 10 .

Bestimmung der Begasungshomogenität

Als Maß für die Begasungshomogenität diente ebenfalls die Stickstofffixierung infolge der NO_2 -Wechselwirkung mit NaCl . Dazu wurden nach einem Begasungsexperiment die Stickstoff/Natrium-Signalverhältnisse in einer Reihe von XPS-Messungen über den gesamten Probendurchmesser (8mm) bestimmt, wobei der Durchmesser der kreisförmigen XPS-Beobachtungsfläche etwa 6 mm betrug. Es resultiert eine gegenüber dem Probenzentrum an der Peripherie um ca. 50 % verminderte Produktbildung.

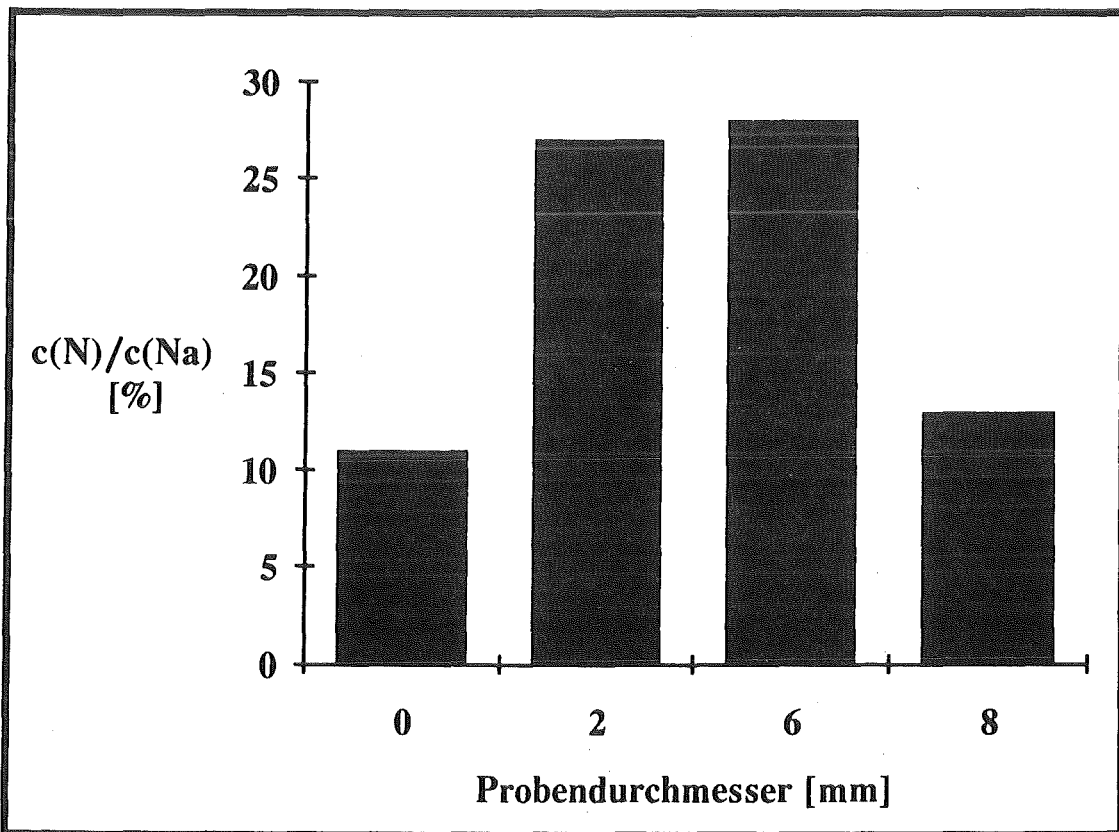


Abb. 7: Reaktionsumsätze entlang des Probendurchmessers. Die Abszissenwerte bezeichnen das Zentrum der XPS-Beobachtungsfläche (Durchmesser ca. 6 mm), gemessen vom Probenrand in mm.

Das Verhältnis der Umsätze zwischen dem Begasungszentrum mit einem Radius von $r_i = 1$ mm und der gesamten Probenoberfläche mit dem Radius $r_g = 4$ mm ergibt sich, wenn man die gemessenen Umsätze wie folgt ins Verhältnis setzt:

$$\pi r_i^2 = 100 \%$$

und $\pi(r_g^2 - r_i^2) \hat{=} 50 \%$.

Daraus folgt für die Fläche πr_i^2 ein Umsatz von 800 % bezogen auf den mittleren Umsatz der gesamte Probenoberfläche. Diese Auswirkung der inhomogenen Begasung muß beim Vergleich der Ergebnisse zwischen XPS-Untersuchung und Gasphasenuntersuchung (s. Kap. 4.5.1.3.), wo jeweils unterschiedliche Probenflächen zur Messung kommen, berücksichtigt werden.

4.2. Standarduntersuchungen

4.2.1. Natriumnitrat und Natriumnitrit

Standarddaten.

Beide Salze sind mögliche festkörperseitige Reaktionsprodukte der zu studierenden NO_x -Reaktionen und wurden, um XPS-Standarddaten zu erhalten mit der Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Dazu erfolgte die Auswertung der Signale von Stickstoff (N 1s), Sauerstoff (O 1s) und Natrium (Na 1s), wobei Na 1s als interne Referenz für die zu bestimmende Bindungsenergie der Photoelektronen diente (s. Kap. 3.1.).

In Abb. 8 sind die N 1s-Signale, in Abb. 9 die O 1s-Signale von sowohl Natriumnitrat als auch Natriumnitrit dargestellt und die Werte für Bindungsenergien und Stöchiometrien in Tabelle 1 zusammengefasst. Zunächst zeigen die N 1s-Signale beider Substanzen deutliche Unterschiede in der chemischen Verschiebung. Das Signal der 5-wertigen Oxydationsstufe des Nitrats ist im Vergleich zum Nitritsignal (Ox.stufe +3) um 3,7 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Damit ist es möglich die Quantifizierung geringer Mengen der einen Spezies (> 5%) im Überschuß der anderen (< 95%) durchzuführen. Dies konnte anhand der Standardmessungen demonstriert werden, da sich während der Messung sowohl das Nitrat als auch das Nitrit röntgeninduziert teilweise in die jeweils andere Spezies umwandelt. Die quantitative Auswertung der Signale in Abb. 8 ergibt für die Zerfallsprodukte nach einer Meßzeit von 45 min und einer Bestrahlungsleistung von 200 Watt 6% Nitritanteil in Natriumnitrat und 2% Nitratanteil in Natriumnitrit.

Die O 1s-Signale von Nitrat (532,3 eV) und Nitrit (532,0 eV) zeigen einen meßbaren Unterschied in der chemische Verschiebung. Die auf Na 1s normierten O 1s-Signalintensitäten der komplexen Anionen NO_2^- bzw. NO_3^- unterscheiden sich deutlich und repräsentieren die Stöchiometrie der Verbindungen.

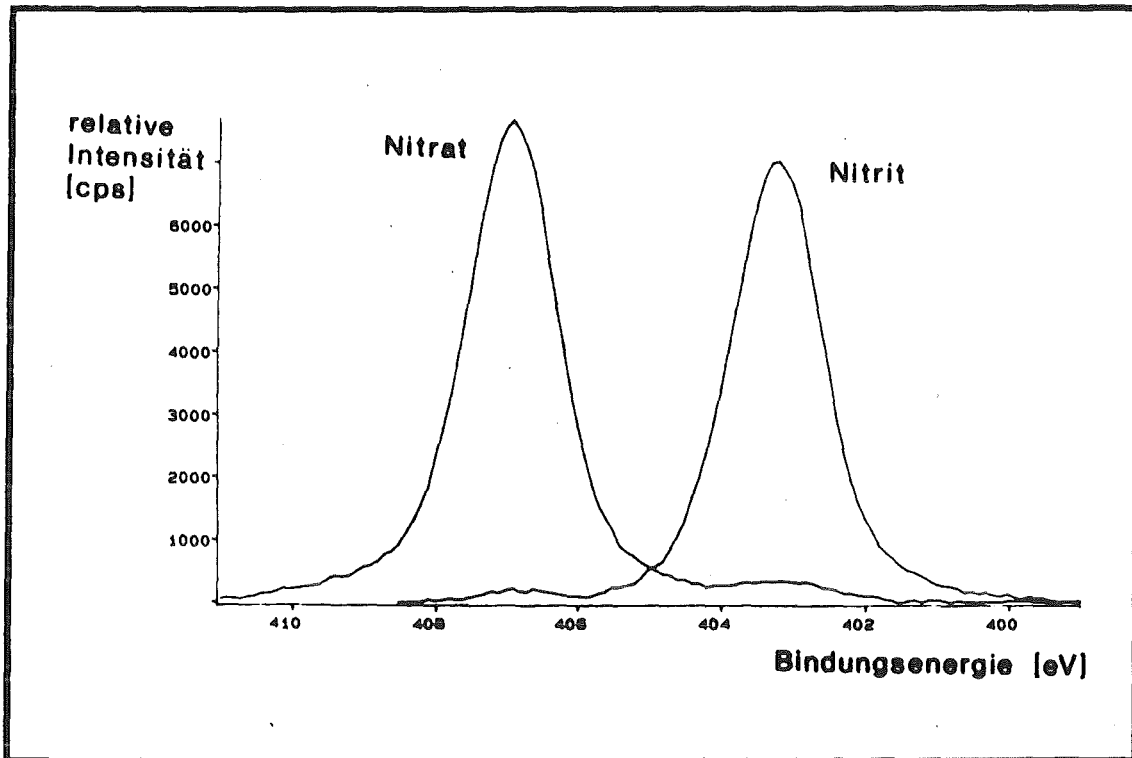


Abb. 8: N 1s-Region der XPS-Spektren von Natriumnitrat und Natriumnitrit. Die relativen Intensitäten sind mit Hilfe des Na 1s-Intensität normiert.

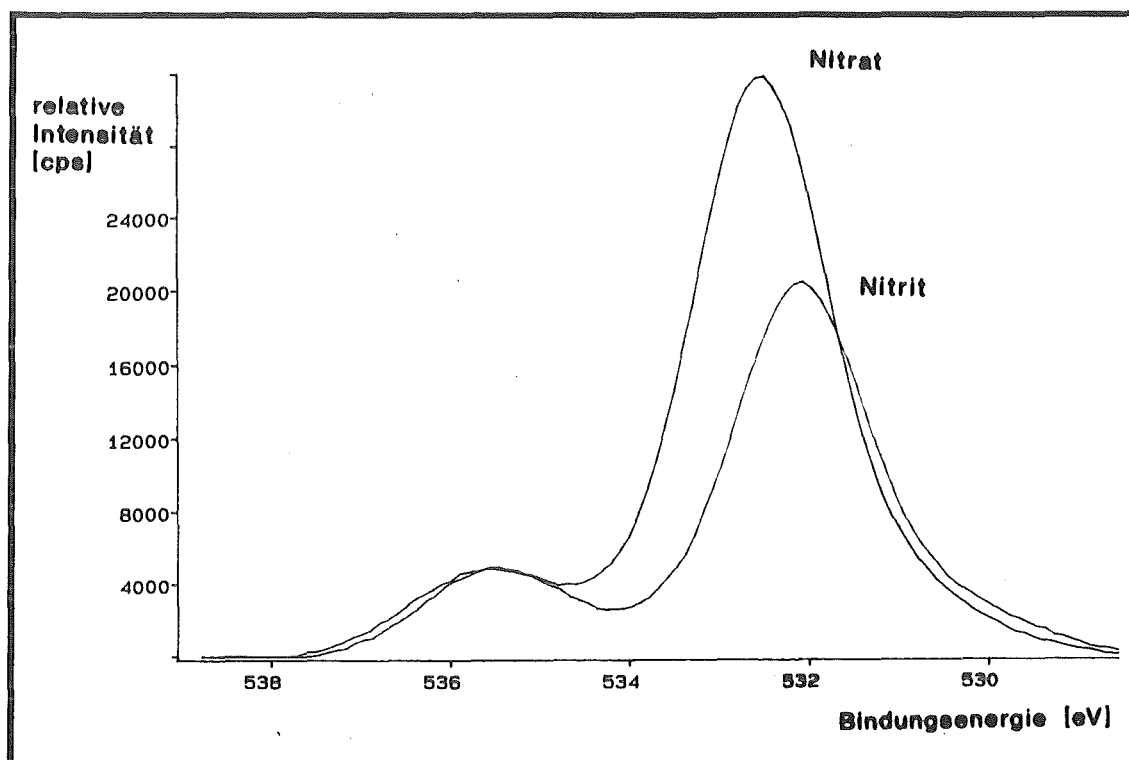


Abb. 9: O 1s-Region der XPS-Spektren von Natriumnitrat und Natriumnitrit. Die Intensitäten sind mit Hilfe der Na 1s-Intensität normiert.

Tab. 1 Bindungsenergien der Signale aus den Standardmessungen von Natriumnitrat und Natriumnitrit im Vergleich zu Literaturdaten [Wagner],

Signale	Natriumnitrat		Natriumnitrit	
	Messung	Literatur	Messung	Literatur
Na1s	intern. Stand.	1071,5 eV	intern. Stand.	1071,5 eV
N1s Nitrat	406,9 eV	407,3 eV	407,1 eV	407,3 eV
N1s Nitrit	403,2 eV	403,3 eV	403,3 eV	403,3 eV
O1s NO _x	532,3 eV	532,0 eV	532,0 eV	
O1s Oxid	530,2 eV		530,0 eV	
Stöchiometrie	Na/N/O : 1/1,1/2,8		Na/N/O : 1/1,1/1,8	

Strahlenschädigung

Die Optimierung der XPS-Meßparameter, wie z.B. Anregungsleistung und Meßzeit sollte neben ausreichender Intensität und Auflösung der Signale vor allem eine chemische Speziation ohne probenverändernde methodeninduzierte Effekte erreichen.

Die Nebenkomponten der beiden Spektren in Abb. 8 repräsentieren jeweils Zerfallsprodukte infolge der Probenanregung mit Röntgenstrahlung. Zur Quantifizierung der Probenveränderungen in Abhängigkeit von der Zeit wurden Zeitprofile von Standardmessungen aufgenommen. In Abb. 10 ist der röntgeninduzierte Zerfall von Nitrat zu Nitrit dargestellt. Danach steigt das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat innerhalb einer 6-stündiger Messung mit einer Anregungsleistung von 200 Watt auf 60%. Darüberhinaus ist ein Anwachsen einer oxidischen Komponente relativ zur Sauerstoffkomponente des komplexen Anions und ein 40 %-iger Verlust von Stickstoff sowie ein 100% iger Verlust von Sauerstoff jeweils auf Natrium bezogen zu beobachten. Aus den Daten kann schließlich gefolgert werden, daß neben dem Zerfall von Nitrat zu Nitrit und Oxid zusätzlich NO_2 gebildet wird. Hinsichtlich einer schonenden XPS-Messung von Natriumnitrat kann festgehalten werden, daß der Zerfall des ursprünglich vorliegenden Nitrats kleiner als 20% beträgt, wenn bei einer Anregung mit 200 Watt Al K_{α} -Strahlung die Meßzeit unter 1 Stunde gehalten wird. Dabei entstehen jeweils zur Hälfte Nitrit und NO_2 .

In Abb. 11 sind die Probenveränderungen während der Standardmessung von Natriumnitrit in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Das Verhältnis von oxidischer Komponente relativ zur Sauerstoffkomponente des komplexen Anion steigt deutlich und beträgt nach einer Meßzeit von 10 Stunden 40%. Die auf Na 1s normierten Gesamtintensitäten von Sauerstoff und Stickstoff nehmen gleichermaßen um 50% ab. Das Verhältnis von Nitrat zu Nitrit wächst auf 10%. Insgesamt kann der Zerfall von Nitrit zu Oxid und NO , sowie eine untergeordnete Umsetzung zu Nitrat gefolgert werden. Das Ausmaß der Probenschädigung beschränkt sich nach einer Meßzeit von einer Stunde und einer Anregung mit Al K_{α} , 200 Watt auf 10 % des ursprünglich vorliegenden Nitrits und ist damit halb so groß als im Falle von Natriumnitrat.

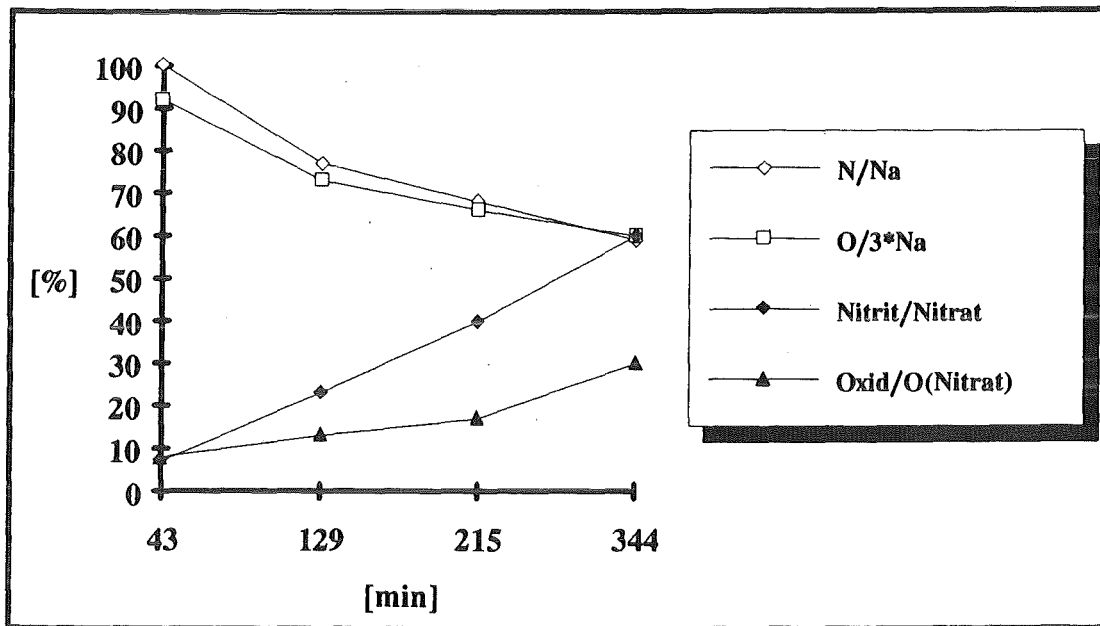


Abb. 10: Atomzahlverhältnisse während der Standardmessung von Natriumnitrat in Abhängigkeit von der Zeit. Bestrahlung mit Al K_{α} , 200 Watt.

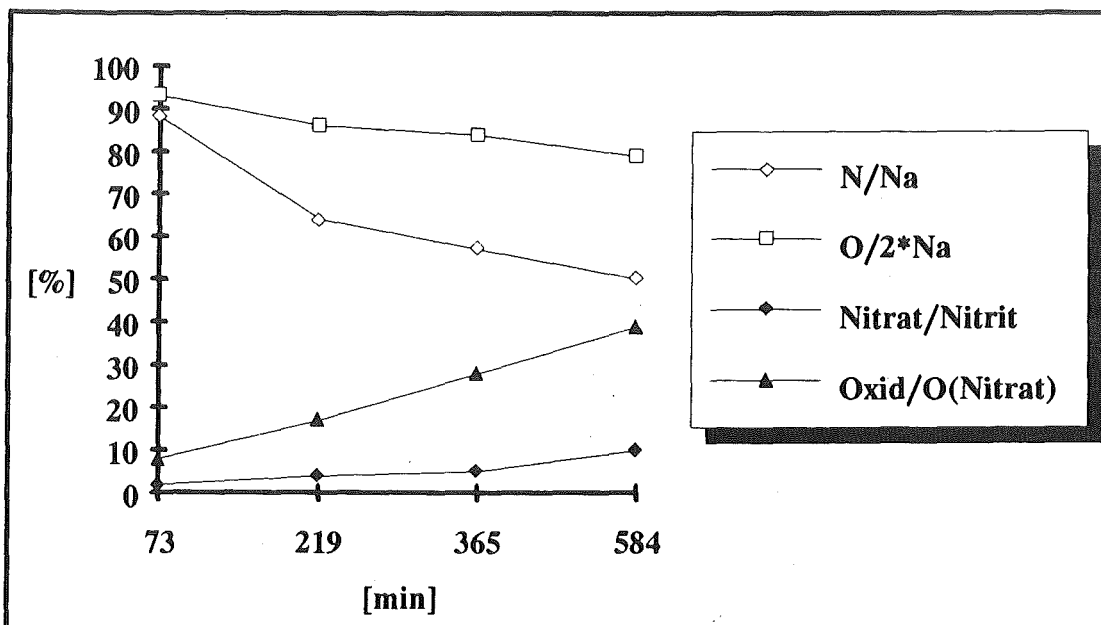


Abb. 11: Atomzahlverhältnisse während der Standardmessung von Natriumnitrit in Abhängigkeit von der Zeit. Bestrahlung mit Al K_{α} , 200 Watt.

4.2.2. Natriumchlorid

Die oberflächenanalytische Charakterisierung des Eduktes der zu untersuchenden NO_x -Reaktionen erfolgte mit XPS. Sie liefert neben NaCl-Standarddaten Hinweise auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche atmosphärischer NaCl-Partikeln, die, wie dies auch für die Oberfläche der Probe galt, in ständiger Wechselwirkung mit Bestandteilen der Umgebungsluft steht. Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß auf der Oberfläche von Natriumchlorid außer den Hauptbestandteilen mit dem Atomzahlverhältnis $\text{Na}/\text{Cl}=0,8$ zusätzlich 20 % Kohlenstoff- u. 5 % Sauerstoffverbindungen, bezogen auf die Summe aller Spezies nachzuweisen sind. Die Abweichung von der NaCl-Stöchiometrie ist dabei vor allem auf die unterschiedlichen Austrittstiefen der Na 1s- und Cl 2p-Photoelektronen zurückzuführen (s. Kap. 2.2.3.). Stickstoffverbindungen konnten im Rahmen der Meßempfindlichkeit von XPS nicht detektiert werden.

Abb. 12 zeigt die C 1s-Region des XPS-Spektrums. Darin ist ein breites Gesamtsignal mit einem ausgeprägten Maximum erkennbar. Eine grobe Zuordnung anhand von Standardmessungen und Literaturdaten ist möglich und ist in Tabelle 2 aufgeführt. Der größte Anteil des Signals befindet sich bei 284,5 eV und repräsentiert Kohlenwasserstoffverbindungen. Zu höheren Bindungsenergien verschoben folgt ein kleinerer Anteil, der organischen C-O-Verbindungen entspricht. Die kleinste Signalkomponente liegt bei 289 eV und kann dem Carbonat bzw. Hydrogencarbonat zugeordnet werden.

Die Signalanalyse (s. Kap. 3.1.) des O 1s-Signal (Abb.13) zeigt eine Überlagerung von stark aufladungsverschobenen Komponenten der NaCl-Probe mit unverschobenen Anteilen der leitenden Probenblende aus Niob. Der NaCl-Oberfläche lassen sich gleiche Anteile von Oxid (530,2 eV) und eine oder mehrere der Verbindungen Hydroxid, Carbonat, Hydrogencarbonat (531,2 eV) zuordnen (ähnliche Bindungsenergien). Zusätzlich ergibt sich eine kleinere hochverschobene Komponente bei 532,7 eV, die adsorbiertem Wasser entspricht (Tab. 2).

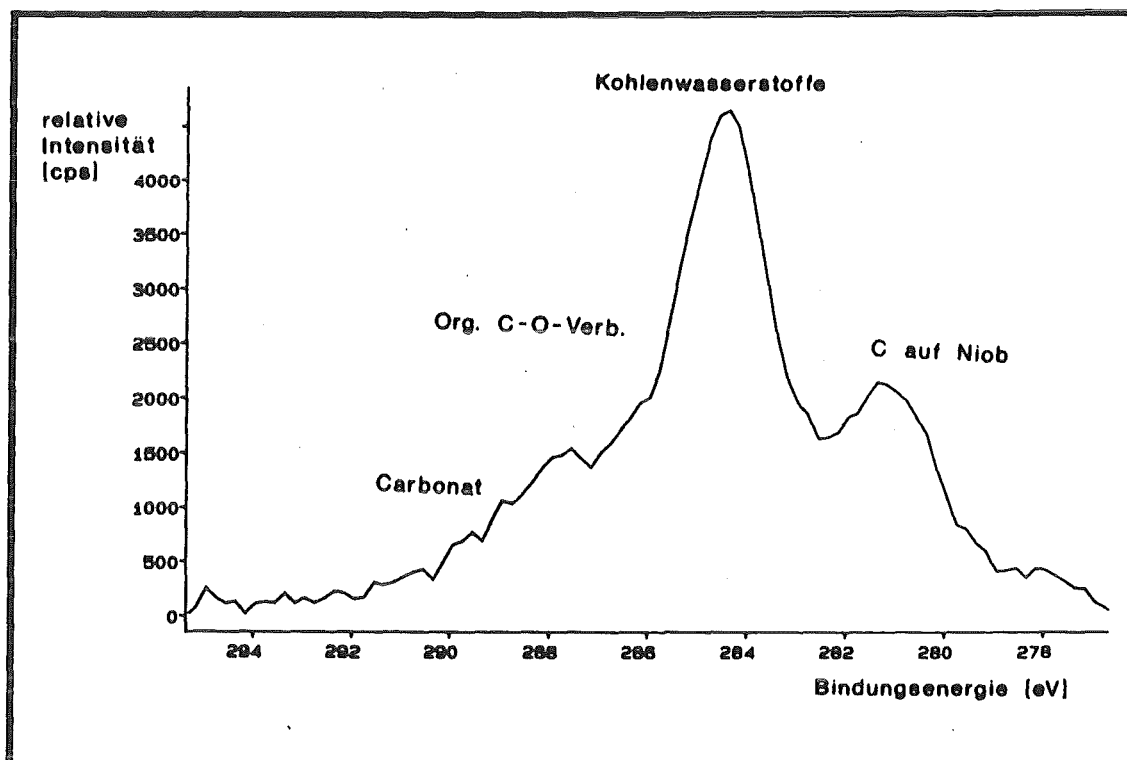


Abb. 12: C 1s-Region des XPS-Spektrums von Natriumchlorid

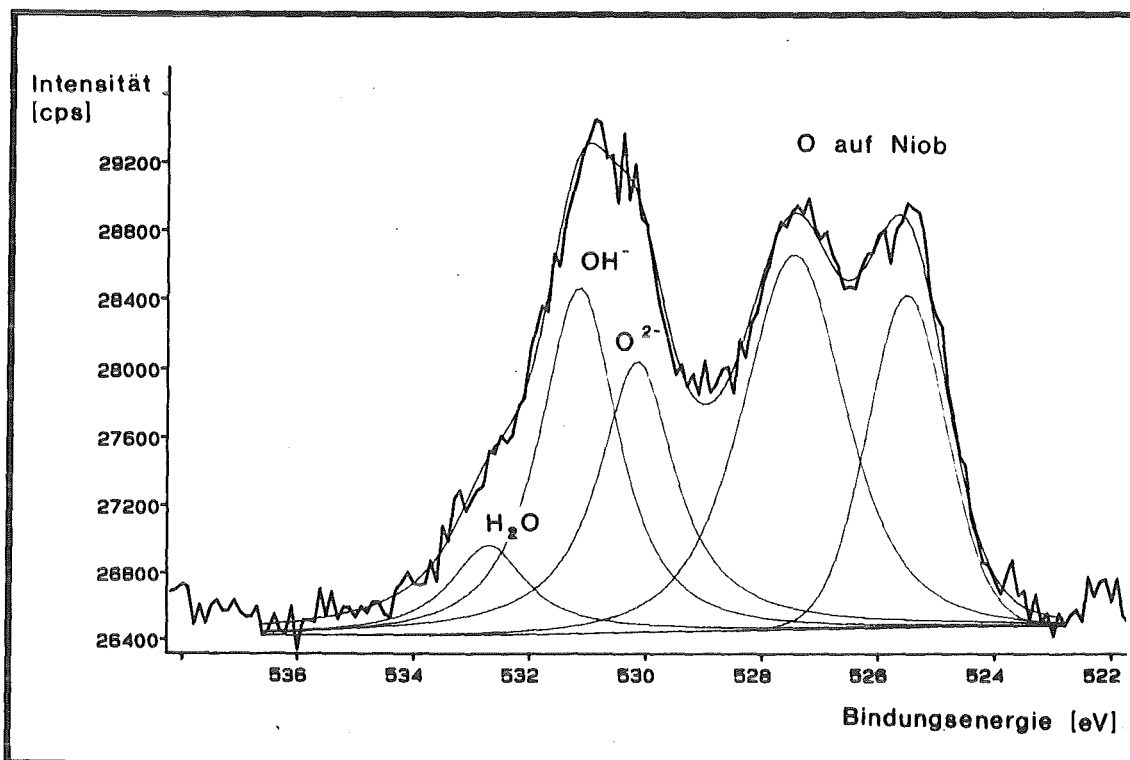


Abb. 13: O 1s-Region des XPS-Spektrums von Natriumchlorid

Tab. 2: Bindungsenergien und Intensitäten der XPS-Signale von Natriumchlorid

Signal	Bindungsenergie [eV]		Atomzahlverhältnis auf die Summe bezogen [%]
	Messung	[Lit.], (Standard)	
Na 1s	Eichung (1071,5)	1071,6 [Wagner]	33
Cl 2p _{3/2}	197	198,0 [Wagner]	42
O 1s	530,2 : Oxid 531,2 : Hydroxid, Carbonat 532,7 : Wasser	530,3 (Oxid) 531,4 (Carbonat) 533,5 [Au]	5
C 1s	284,3 : Kohlenwasserstoffe 287,0 : org. C-O-Verbindungen 289,0 : Carbonat	284,6 [Wagner] 286-288 [Wagner] 289,5 (Carbonat)	20
N 1s	keine Signale detektierbar		

Strahlenschäden

Nach einer XPS-Messung von NaCl zeigt sich jeweils eine starke Verfärbung der Probe. Dieses Phänomen ist bekannt und begründet sich in der Ausbildung von sogenannten Farbzentren. Darunter versteht man Fehlstellen des Ionengitters, die sich u.a. aufgrund der Wechselwirkung mit Röntgenstrahlung ausbilden [Johnson]. Die Möglichkeit einer röntgeninduzierten chemischen Veränderung von NaCl wurde anhand mehrerer zeitlich nacheinander folgenden XPS-Messungen überprüft. Es ergibt sich nach insgesamt einer 12-stündigen Bestrahlung mit Al K_{α} , 200 Watt keinerlei Formveränderung der Signale von Na 1s und Cl 2p und damit keine mit XPS detektierbare chemische Probenveränderung. Allerdings ist ein starkes Ansteigen des Verhältnisses von Cl/Na bis zu 160 % festzustellen. Eine mögliche Ursache kann die Wanderung von Chloratomen aus dem Volumen zur Oberfläche darstellen [Johnson]. Das sollte sich allerdings in einer Änderung des XPS-Spektrums ausdrücken. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß eine schnelle Rekombination des Cl-Atoms mit einem Elektron zu Chlorid an der Oberfläche stattfindet. Deshalb wurde auch der Einfluß der Röntgenstrahlung auf die Reaktivität von NaCl bezüglich NO_x untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.4.3. dargestellt.

4.3. Qualitative Ergebnisse zur NO₂-Wechselwirkung mit NaCl

4.3.1. Untersuchung der Festkörperoberfläche

In Abb. 14, 15 und 19 sind zur qualitativen festkörperseitigen Charakterisierung der Wechselwirkung die XPS-Signale beteiligter Atome jeweils vor und nach der NO₂-Exposition dargestellt. Ein Vergleich der Atomzahlverhältnisse wird durch Normierung mithilfe des Quotienten der Na 1s-Intensitäten aus beiden Messungen ermöglicht und ist in Tab. (3) zusammengefasst [vgl. Kap. 3.1.].

Tab. 3: Atomzahlverhältnisse in [%], bezogen auf Na 1s, vor und nach der NO₂-Exposition des NaCl, [p(NO₂) = 1,6 μbar, t = 180 min, T = 25°C].

	N 1s	O 1s	Cl 2p	Na 1s (Bezug)
vorher [%]	0	25	139	100
nachher [%]	110	329	29	100

Abb.14 zeigt das Cl 2p-Signal. Es ergibt sich ein drastischer Chloridverlust der Substratoberfläche. Ein Abdeckungseffekt, etwa durch Adsorption von NO₂, kann aufgrund der Verhältnisbildung des Cl-Signals zu Natrium ausgeschlossen werden. Der Chloridverlust der Oberfläche kann deshalb nur durch die Freisetzung einer gasförmigen Chlorverbindung als Folge einer chemischen Reaktion erklärt werden. Die Cl-Signal-Dubletts aus beiden Messungen sind identisch und entsprechen jeweils dem Chlorid. Die denkbare Umsetzung des Chlorids in eine andere, auf der Festkörperoberfläche lokalisierte Chlorspezies, ist daher anhand des XPS-Signals von Chlor nicht nachweisbar.

In Abb. 15 ist das infolge der NO₂-Begasung von NaCl entstandene N 1s-Signal dargestellt. Aus seiner Gesamtintensität läßt sich die Stickstoffbilanz der Oberfläche zu 110 %, bezogen auf Natrium, bestimmen.

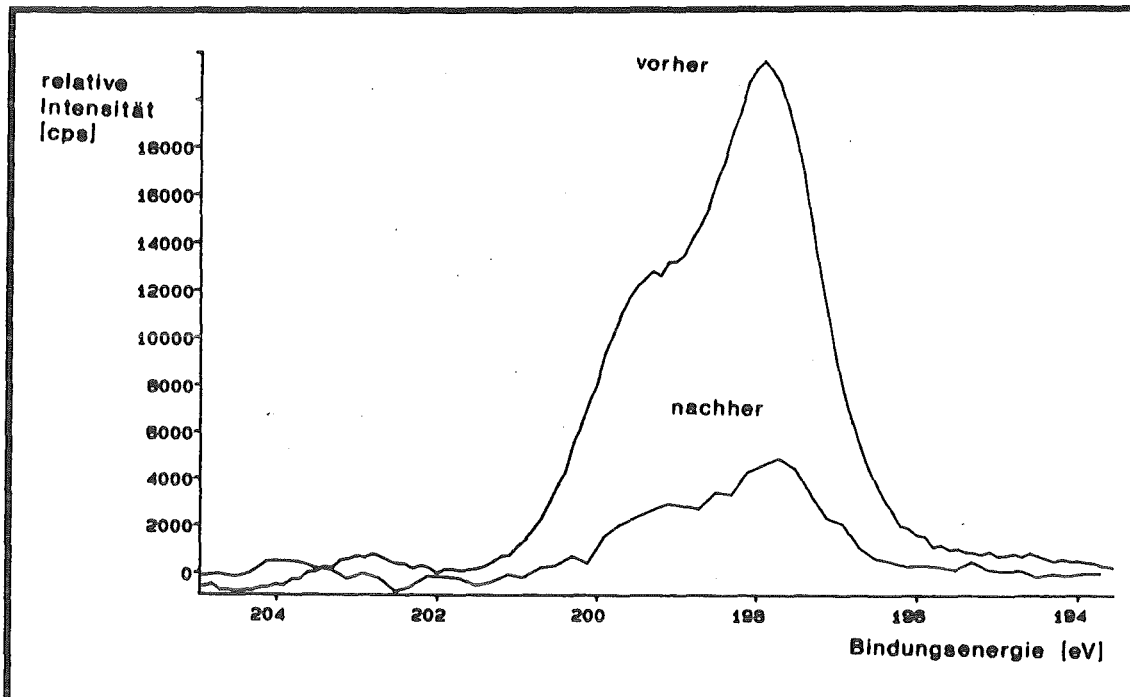


Abb. 14: Cl 2p-Signal vor und nach der NO_2 -Exposition des NaCl, [$p(\text{NO}_2) = 1,6 \mu\text{bar}$ $t = 180 \text{ min}$, $T = 25^\circ\text{C}$].

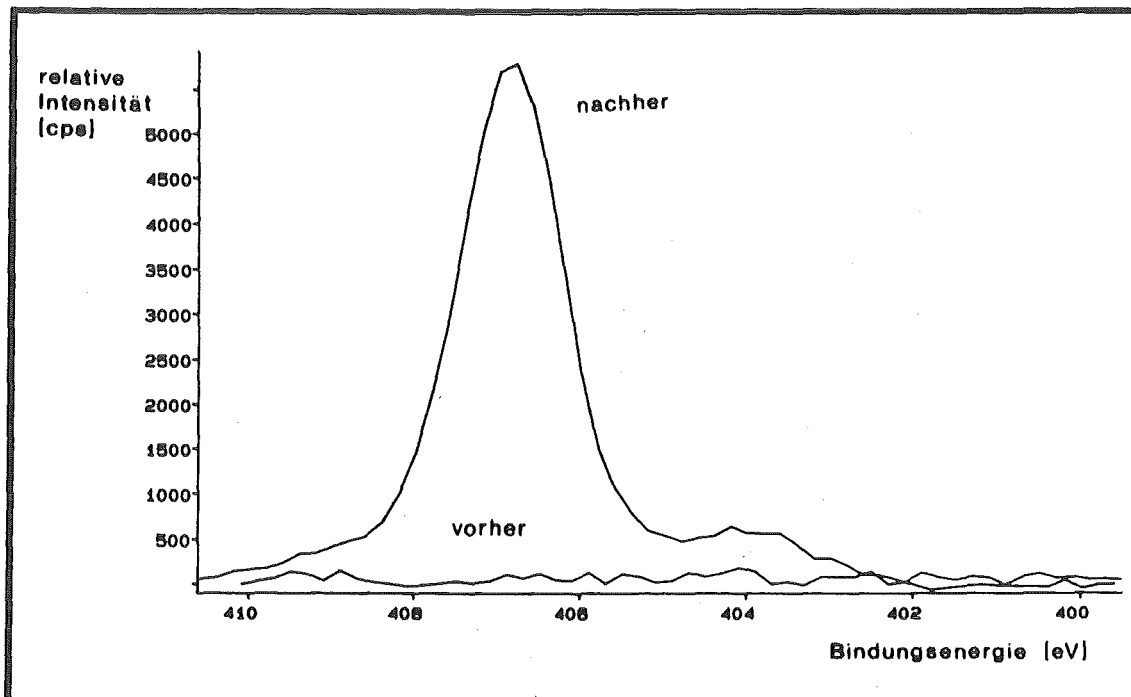


Abb. 15: N 1s-Signal vor und nach der NO_2 -Exposition des NaCl, [$p(\text{NO}_2) = 1,6 \mu\text{bar}$, $t = 180 \text{ min}$, $T = 25^\circ\text{C}$].

Die Identifizierung der Stickstoffverbindungen gelingt durch Analyse der Signale aus mehreren Experimenten unterschiedlicher Begasungsbedingungen mit Hilfe eines Kurvensyntheseverfahrens (s. Kap. 3.1.). Die resultierenden Bindungsenergien und Intensitäten werden zur Verbindungszuordnung mit Standard- und Literaturdaten verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 16, 17 u. 18 graphisch dargestellt. Es resultieren fünf Signalkomponenten, die abhängig von der Temperatur und dem Reaktionsumsatz in unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen zueinander vorliegen.

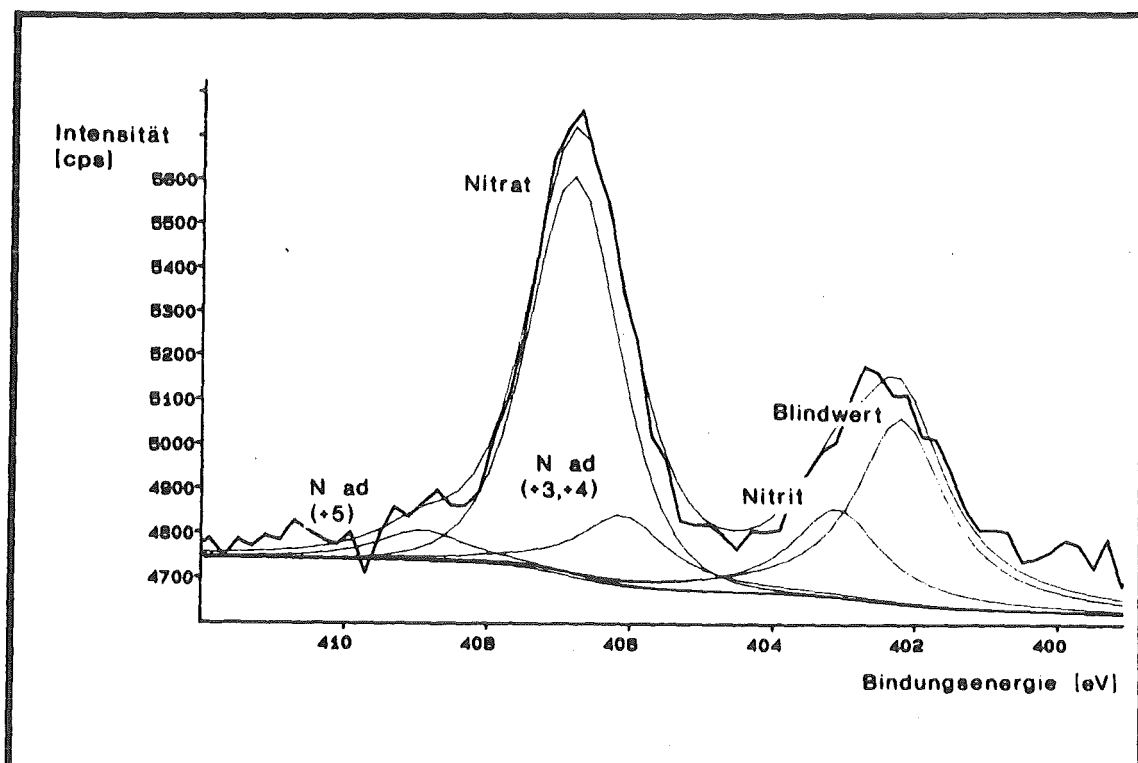


Abb. 16: Kurvensynthese des N 1s-Signals, resultierend nach einer 15 minütigen NO_2 -Exposition mit $p(\text{NO}_2) = 1,6 \mu\text{bar}$ bei 33°C .

Abb. 16 zeigt stellvertretend die Verhältnisse bei höheren Umsätzen und Temperaturen $> 25^\circ\text{C}$. Es dominiert die Komponente bei der B.E. 406,8 eV, mit einem Anteil größer als 50% am Gesamtsignal. Sie entspricht dem Natriumnitrat (Ox.stufe +5). Die Komponente bei 403,1 eV besitzt weniger als 1/3 der Nitratintensität und kann Natriumnitrit (Ox.stufe +3) zugeordnet werden. Nach den Ergebnissen der Standarduntersuchungen entsteht Nitrit strahleninduziert aus Nitrat und stellt demnach kein primäres Produkt der NO_2 -Reaktion dar. Der

Vergleich von Abb. 16 mit Abb. 17 zeigt, daß der Nitritanteil relativ zu Nitrat bei kleineren Reaktionsumsätzen wesentlich größer ist. Der Grund dafür kann in der höheren Strahlenschädigung des noch nicht als stabile Struktur vorliegenden Nitrats liegen. Die Intensität der Komponente bei 402,2 eV ist vom Reaktionsumsatz nahezu unabhängig und dominiert dementsprechend ebenfalls anteilmäßig bei niedrigen Umsätzen (Abb. 17). Sie entspricht einem Blindwert der Probenumgebung. Ihre Lage relativ zu allen anderen Probensignalen variiert in verschiedenen Messungen in Abhängigkeit von der Aufladungsdifferenz zwischen elektrisch nichtleitender Probe und leitender Probenblende.

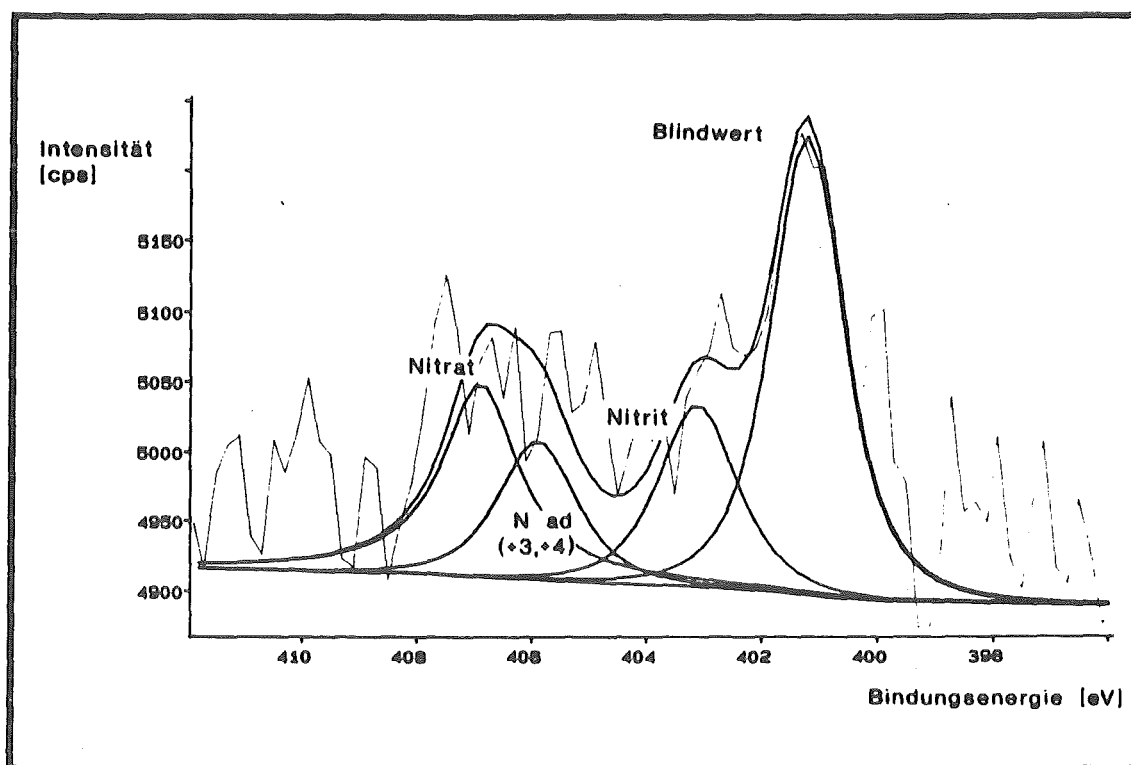


Abb. 17: Kurvensynthese des N 1s-Signals resultierend nach einer 15 minütigen NO_2 -Exposition mit $p(\text{NO}_2) = 0,03 \mu\text{bar}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Die Komponente bei 406,2 eV dominiert gegenüber allen anderen nach einer Gasexposition bei der Probentemperatur -25°C und anschließender Messung bei gleicher Temperatur (Abb. 18). Der Wert für die Bindungsenergie liegt 0,6 eV unterhalb der Signalkomponente des Nitrats (Oxydationstufe +5) und entspricht wahrscheinlich einer adsorbierten molekularen N-spezies mit einer formalen Oxydationsstufe zwischen +3 bis +4 (eventuell NO_2 , NOCl).

Über die kleine aber stets vorhandene hochverschobene Komponente bei 409,0 eV kann lediglich spekuliert werden, daß es sich um eine adsorbierte molekulare N-Spezies der Oxydationsstufe + 5 handelt.

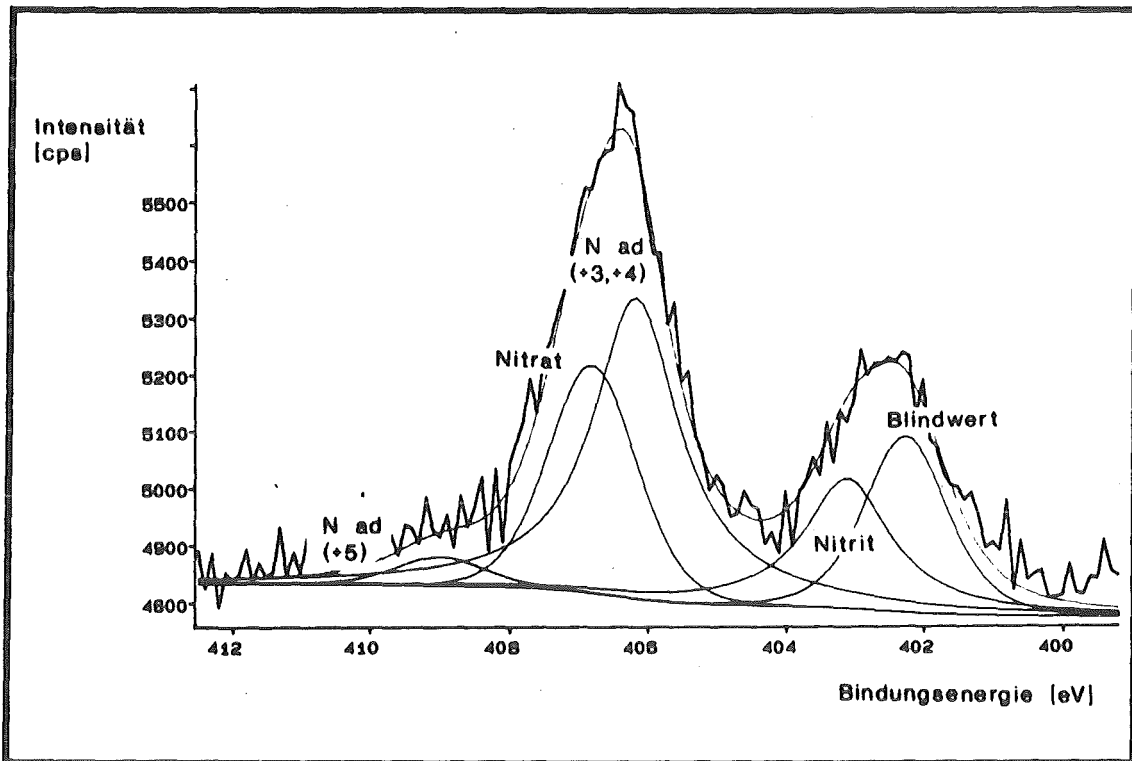


Abb. 18: Kurvensynthese des N 1s-Signals resultierend nach einer 30 minütigen NO_2 -Exposition ($t = 30 \text{ min}$, $p(\text{NO}_2) = 6 \mu\text{bar}$) bei der Substrattemperatur $T = -25^\circ\text{C}$.

Insgesamt kann festgehalten werden, daß das festkörperseitige Hauptprodukt der heterogenen Reaktion von NO_2 mit NaCl Natriumnitrat darstellt. Bei der reaktionskinetischen Untersuchung der Reaktion (Kap. 4.5.) werden deshalb die Reaktionsumsätze anhand der Nitratbildung gemessen und zusätzlich wird Nitrit, als Produkt des röntgeninduzierten Nitrat-Zerfalls, in die Bilanz miteinbezogen.

In Abb. 19 ist das, infolge der Reaktion entstehende Sauerstoff-Signal wiedergegeben. Die Auswertung unterstützt die am N 1s-Signal gewonnene Erkenntnis über das Hauptprodukt Nitrat in zweierlei Hinsicht. Einerseits stimmt die Bindungsenergie des O 1s-Elektrons (532,2 eV) mit derjenigen des

Natriumnitratstandards überein (532,3 eV), andererseits ist auch das O 1s zu N 1s(Nitrat) -Verhältnis (2,7) mit dem aus der Standardmessung vergleichbar (2,8). Die Abweichung von der NO₃-Stöchiometrie ist darauf zurückzuführen, daß bei der Bestimmung der Atomzahlverhältnisse aus den Signalintensitäten ausschließlich die Empfindlichkeitskorrektur durchgeführt und die anderen Parameter in Gl. 12 (Kap. 2.2.3.) als konstant betrachtet wurden.

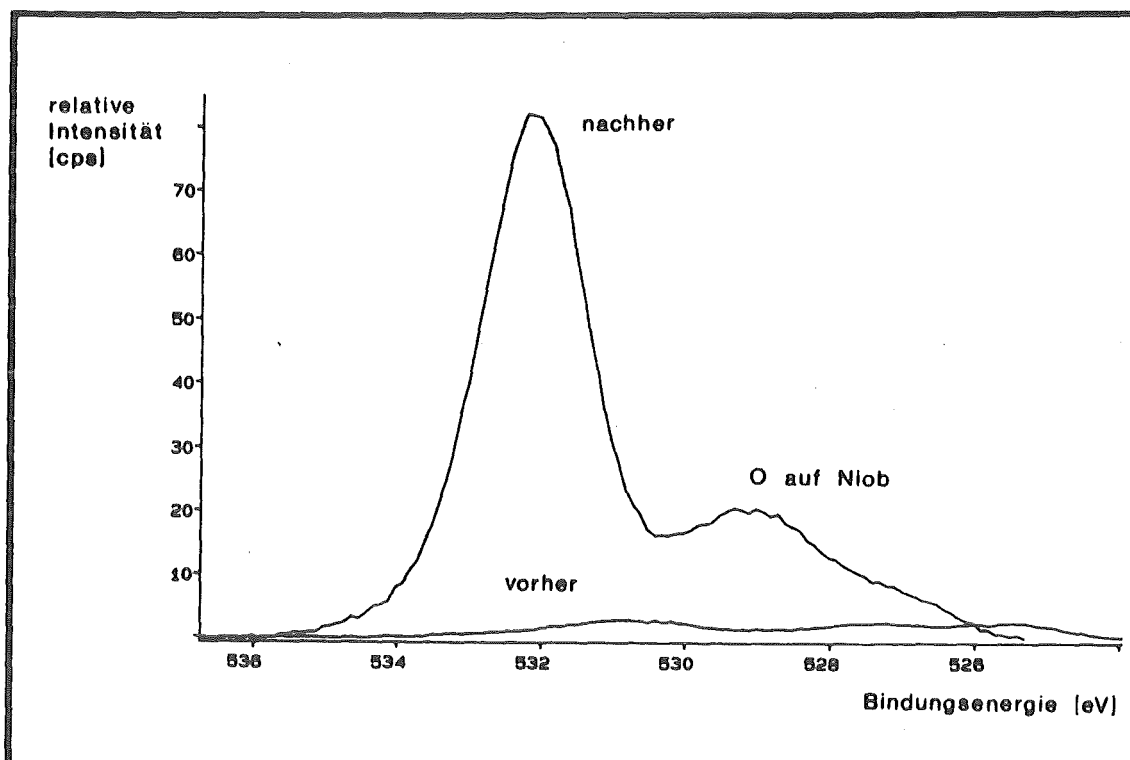


Abb. 19: O 1s-Signal vor und nach der NO₂- Exposition des NaCl, [p(NO₂) = 1,6 μbar, t = 180 min, T = 25°C]

Abschließend sind in Tabelle 4 die erhaltenene Bindungsenergien der Stickstoff und Sauerstoffkomponenten sowie das N/O-Konzentrationsverhältnis für die Nitrat-Zuordnung im Vergleich mit Nitrat-Standarddaten zusammengefasst. Die angegebenen Intensitätsanteile beziehen sich auf die Summe des N 1s- bzw. O 1s-Signals bei großen Reaktionsumsätzen (> 30% bezogen auf Natrium).

Tab. 4: Bindungsenergien der Signalkomponenten und abgeleitete Atomzahlverhältnisse (bezogen auf die Summe aller Oberflächenatome) nach dem Begasungsexperiment [$t=180\text{min}$, $p(\text{NO}_2) = 1,6\mu\text{bar}$, $T = 25^\circ\text{C}$] im Vergleich mit Standarddaten und die sich daraus ergebende Verbindungszuordnung.

Spezies	Bind.energ. [eV], (Na 1s = 1071,5 eV)		Anteil d. Intensität an d. Summe [%]
	Messung	(Standard)	
Stickstoff			
Nitrat	406,8	406,9 (NaNO ₃)	75
Nitrit	403,1	403,2 (NaNO ₂)	5
(N) _{ads} Ox.st. +3,+4	406,1		9
(N) _{ads} , Ox.st. +5	409,0		4
Blindwert	402,2 variabel	(Blindexp.)	7
Sauerstoff			
Nitrat	532,2	532,2 (NaNO ₃)	92
NaCl (Kontamin.)	530 bis 532	530 bis 533 (NaCl)	8
Stöchiometrie O(Nitrat)/N(Nitrat)		2,8	2,7

4.3.2. Untersuchung der Gasphase

Zur Charakterisierung der gasförmigen Reaktanden der heterogenen NO_2 -Reaktion diente die simultan zur Begasung des NaCl ausgeführte zeitaufgelöste Massenspektrometrie der probennahen Gasphase. Abb. 20 zeigt das Zeitprofil der Massensignale für die Cl-haltigen Spezies Cl , HCl , Cl_2 und NOCl . Im Gegensatz zu einem Blindwertexperiment (Begasung einer Gold-Probe) durchlaufen alle Signale im zeitlichen Verlauf ein Intensitätsmaximum. Die Intensitätsverhältnisse der Signale sind jedoch im Verlauf, relativ zueinander, nicht konstant. So liegt das Maximum des NOCl -Signals zeitlich vor dem Cl_2 -Maximum und das des HCl -Signals danach.

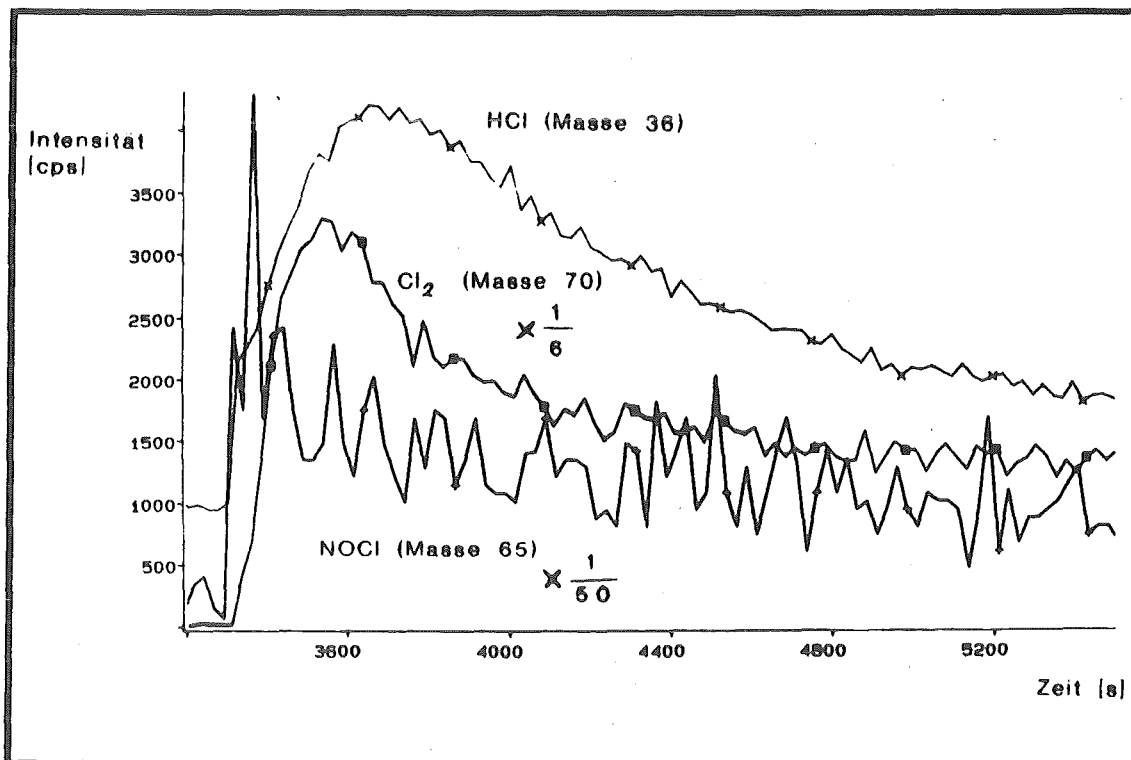


Abb. 20: GMS-Zeitprofil von NOCl , Cl_2 und HCl während der NO_2 -Begasung von NaCl [$p(\text{NO}_2) = 1,6 \mu\text{bar}$, $T = 60^\circ\text{C}$]. Das Spektrum zeigte keine zusätzlichen Gasprodukte.

In der realisierten Anordnung zwischen Probe und Massenspektrometer (Kap. 3.2.) ist die Signalintensität direkt proportional zum Fluß der Gasmoleküle hinein in das Spektrometer [McCarroll] und der zeitliche Intensitätsverlauf kann direkt

mit der zeitlichen Bildungsgeschwindigkeit einer Spezies infolge einer chemischen Reaktion korreliert werden (s. Kap. 3.2.). Daraus ergibt sich die Möglichkeit die beobachteten unterschiedlichen Zeitverläufe der Spezies in Abb. 20, verschiedenen chemischen Reaktionen zuzuordnen. Es wurde vermutet, daß das primär gebildende NOCl einerseits in Gegenwart von Wasser zu HCl hydrolysiert, andererseits thermisch zu Cl₂ und NO zerfällt. Zur Bestätigung wurden Begasungen, einerseits bei erhöhtem Wasserangebot, andererseits bei höherer Substrattemperatur durchgeführt.

Das Experiment bei höherer NaCl-Temperatur führt, wie Abb. 21 verdeutlicht, zu einem veränderten Produktspektrum. Es sind in Abb. 21 die über die Reaktionszeit integrierten Produktsignale aus zwei Experimenten mit unterschiedlicher Substrattemperatur als Verhältnisse jeweils für NOCl, Cl₂ und HCl dargestellt. Die Verhältnisse zeigen, daß bei der Substrattemperatur 60°C eine Abnahme des NOCl- und eine Zunahme des Cl₂- sowie auch des HCl-Anteils erfolgt. Die Zunahme des molekularen Chlors läßt sich durch die bei höherer Temperatur begünstigte Zersetzung des NOCl in Cl₂ und NO erklären. Die vermehrte Bildung von HCl beruht entweder darauf, daß bei höherer Substrattemperatur die Hydrolyse von NOCl eine Aktivierung erfährt oder, daß eine höhere Oberflächenkonzentration von Wasser gegeben ist, etwa infolge der schnelleren Diffusion aus dem Substratvolumen.

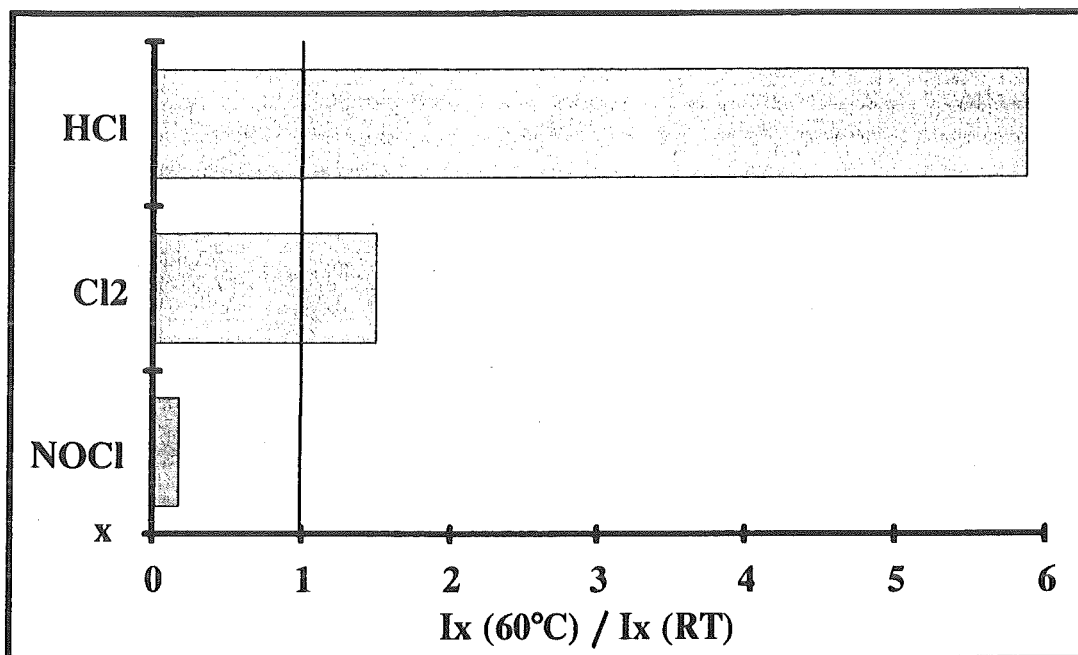


Abb. 21: Vergleich der Produktbildung bei NaCl-Temperaturen von 60°C bzw. 25°C unter sonst gleichen Begasungsbedingungen [$p(\text{NO}_2) = 1,6\mu\text{bar}$, $t = 30\text{min}$]. Angegeben sind die Intensitätsverhältnisse für NOCl, Cl₂ und HCl.

Um den Einfluß eines erhöhten Wasserangebots auf die Produktzusammensetzung zu klären wurde die Probe $1,6\mu\text{bar}$ NO₂ und zusätzlich $1,2\mu\text{bar}$ Wasser ausgesetzt. Das Vergleichsexperiment wurde bei einem um 3 Größenordnungen niedrigeren H₂O-Partialdruck durchgeführt, der durch Verunreinigung vorgegeben war. Die Ergebnisse sind in analoger Weise zu Abb. 21 in Abb. 22 wiedergegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß bei erhöhtem Wasserangebot der NOCl- und Cl₂-Anteil abnimmt, der HCl-Anteil jedoch zunimmt. Damit ist die Hydrolyse des NOCl zu HCl und HNO₂ nachgewiesen.

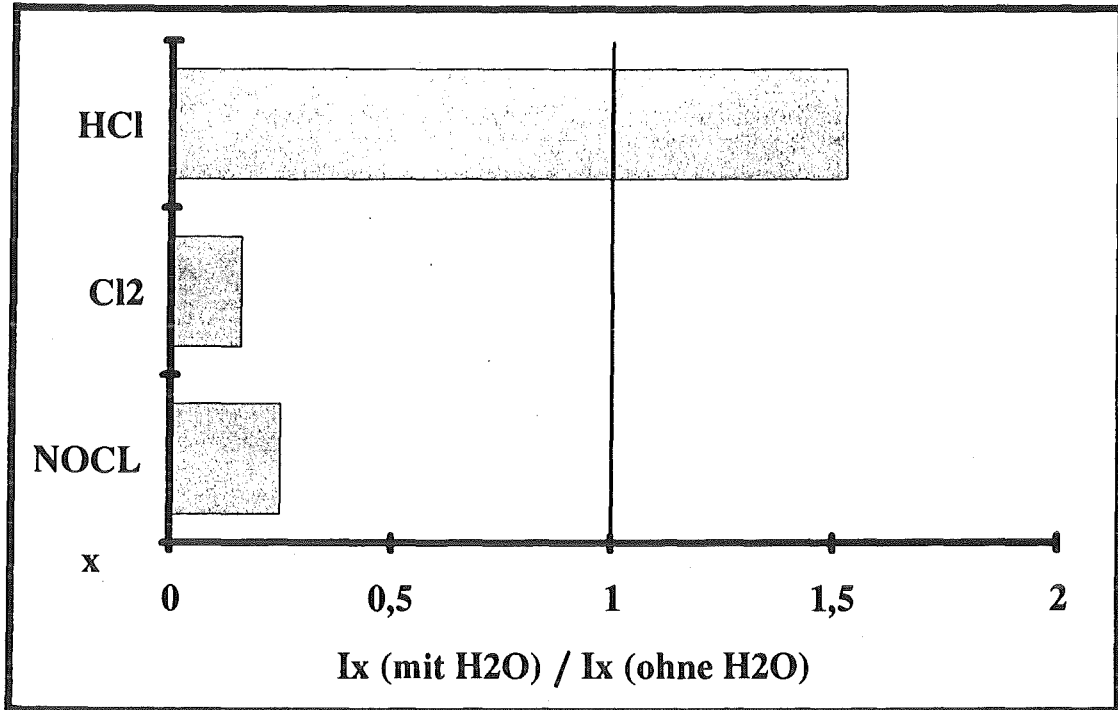
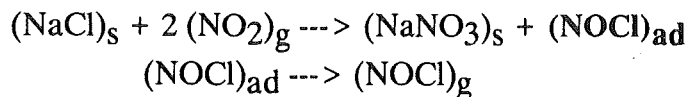


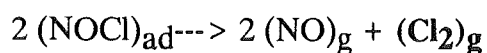
Abb. 22: Vergleich der Produktbildung bei Anwesenheit von $1,2\mu\text{bar}$ bzw. $1,2 \cdot 10^{-3}\mu\text{bar}$ H_2O unter sonst gleichen Begasungsbedingungen [$p(\text{NO}_2) = 1,6\mu\text{bar}$, $T_{\text{NaCl}} = 25^\circ\text{C}$, $t = 30\text{min}$]. Angegeben ist der Quotient aus Differenz und Summe der Intensitäten von NOCl, Cl_2 und HCl.

Insgesamt ergibt sich damit für die qualitative Beurteilung des Reaktionsgeschehens folgendes Bild:

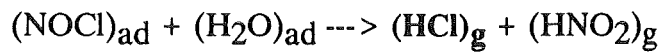
1) Nitrosylchlorid entsteht früher als die anderen Spezies und stellt das primäre gasförmige Reaktionsprodukt dar, welches eine bestimmte Zeit auf der Festkörperoberfläche adsorbiert bleibt und anschließend desorbiert:



2) Chlor entsteht nach dem thermischen Zerfall eines Anteils des, auf der Festkörperoberfläche adsorbierten, NOCl:



3) Chlorwasserstoff entsteht nach der teilweisen Hydrolyse von NOCl auf der Festkörperoberfläche:



Bei der Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf entsprechende Umsetzungen in der Atmosphäre muß berücksichtigt werden, daß dort ein um etwa 4 Größenordnungen höherer Partialdruck von Wasser herrscht. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß NOCl möglicherweise quantitativ zu HCl und HNO₂ hydrolysiert, falls nicht noch schnellere Umsetzungen vorangehen.

4.4. Beeinflussung der Reaktivität des Systems NO_2/NaCl

Dazu wurde mit Hilfe von XPS die Nitratbildung nach einer bestimmten Begasungszeit in Abhängigkeit von verschiedenen Einflußgrößen bestimmt. Zunächst soll in Ergänzung zur Gasphasenbeobachtung (Kap. 4.3.2.) der Einfluß von H_2O auf die festkörperseitige Produktbildung erörtert werden. Anschließend erfolgt die Überprüfung der möglichen Aktivierung der Reaktandenspezies durch sonnenähnliches Licht, womit eine weitere wichtige atmosphärische Einflußgröße in die Untersuchung einbezogen werden kann. Abschließend wird als wichtige Voraussetzung für die Konzeption der reaktionskinetischen Untersuchung (s. Kap. 4.5.) überprüft, ob sich die XPS-Röntgenstrahlung auf die Reaktivität des Systems auswirkt.

4.4.1. H_2O -Einfluß auf die festkörperseitige Produktbildung

Zur Klärung dieses Aspekts wurde ein Experiment durchgeführt, in dem eine simultane Begasung des NaCl -Substrats mit je $1,6 \mu\text{bar}$ NO_2 und H_2O aus getrennten Quellen realisiert wurde. In Abb. 23 ist das resultierende N 1s-Signal, zusammen mit dem aus einem Vergleichsexperiment bei einem um 3 Größenordnungen kleineren H_2O -Partialdruck (Verunreinigung), jeweils auf Na 1s bezogen dargestellt. Die Untersuchung des festen Reaktionsproduktes ergibt, anders als die analoge Untersuchung in der Gasphase, gleichartige Gesamtsignale, die eine ähnliche Produktzusammensetzung repräsentieren. Außerdem resultieren gleichgroße Reaktionsumsätze. Insgesamt kann deshalb im Rahmen der experimentell zu realisierende H_2O -Partialdrucke ein Wassereinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitratbildung ausgeschlossen werden.

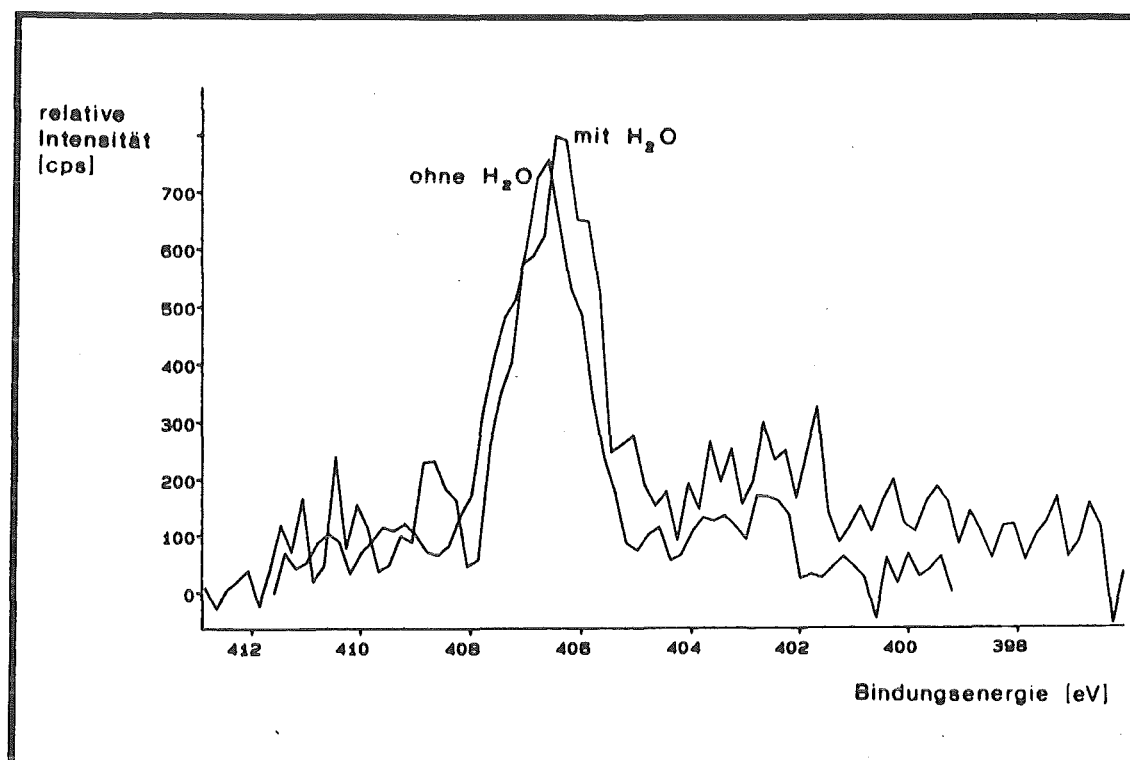


Abb. 23: Vergleich der N 1s-Signale, resultierend aus der simultanen NO₂/H₂O-Begasung [$p(\text{NO}_2) = 1,6\mu\text{bar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,6\mu\text{bar}$] und der reinen NO₂-Begasung [$p(\text{NO}_2) = 1,6\mu\text{bar}$] unter sonst gleichen Bedingungen

4.4.2. Beeinflussung durch sonnenähnliche Strahlung

Um einen eventuell ausschließlich infolge von Photonenaktivierung der Reaktanden verursachten Effekt von dem der thermischen Anregung zu trennen, wurden ein Temperaturexperiment und zwei Bestrahlungsexperimente mit einer Xe-Hochdrucklampe durchgeführt. Das Licht zeigt ein dem Sonnenlicht ähnliches Spektrum ([Bohnert], [Bünau]) und wurde durch ein Fenster mit Transmission für $\lambda > 395 \text{ nm}$ in die Analysenkammer eingekoppelt. Die Intensität der Strahlung wurde so eingestellt, daß ein auf der Probenoberfläche befindliches Thermoelement innerhalb einer 15 minütigen Bestrahlung eine mittlere Temperatur von 40°C anzeigte. Im ersten Experiment erfolgte die NO₂-Begasung der Probe bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Hilfe der zuvor festgelegten Lampeneinstellungen. Schließlich folgte ein Vergleichsexperiment, bei dem die Probe bei einer Temperatur von 40°C gehalten und mit NO₂ wie im

ersten Experiment begast wurde. Abb. 24 zeigt die mittels des Na 1s-Signals normierten N 1s-Signale, die aus den Begasungsexperimenten mit und ohne Bestrahlung, bei sonst gleichen Bedingungen resultieren. Dabei ergeben sich sowohl gleichartige als auch gleichgroße Signale.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß sonnenähnliche Strahlung die Geschwindigkeit der Nitratbildung ausschließlich über die damit verbundene Temperaturerhöhung und nicht durch eine Photonenaktivierung der Reaktanden beeinflußt.

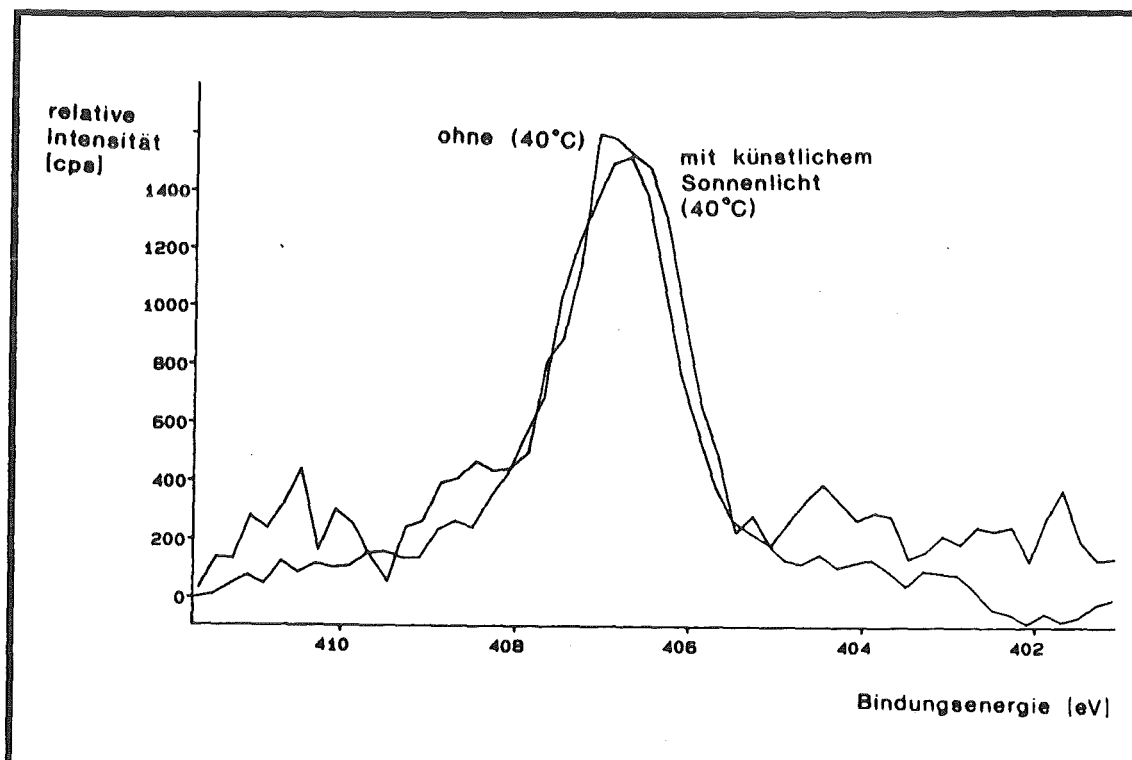


Abb. 24: Vergleich der N 1s-Signale resultierend aus einer simultanen NO_2 -Begasung und Bestrahlung mit sonnenähnlichem Licht $T_{\text{NaCl}}(\text{mittel}) = 40^\circ\text{C}$ mit einem Vergleichsexperiment ohne Bestrahlung $T_{\text{NaCl}} = 40^\circ\text{C}$ unter sonst gleichen Bedingungen.

4.4.3. Einfluß der XPS-Röntgenstrahlung

Bei der Überprüfung hat sich gezeigt, daß die bei der Photoelektronenspektroskopie verwendete Röntgenstrahlung das Ausmaß der Reaktionen zwischen NO_x und dem NaCl-Substrat bedeutend beeinflusst. Dazu wurden Begasungsexperimente einerseits simultan zur Röntgenbestrahlung des Substrats (XPS-Messung) andererseits im Anschluß daran durchgeführt. In Abb. 25 sind die resultierenden Reaktionsumsätze demjenigen aus dem Vergleichsexperiment ohne Bestrahlung der Probe gegenübergestellt. Es ergibt sich nach beiden Experimenten mit Bestrahlung, gegenüber dem Vergleichsexperiment ohne Bestrahlung, ein um den Faktor 10 höherer Reaktionsumsatz. Da die beiden Bestrahlungsexperimente keine unterschiedlichen Reaktionsumsätze aufweisen, kann angenommen werden, daß eine strahleninduzierte Aktivierung des NaCl-Substrats und keine zusätzliche Anregung des NO_2 gegeben ist. Dieser Befund wird durch die Erkenntnisse aus der Standarduntersuchung des NaCl gestützt, wonach infolge der Bestrahlung eine erhöhte Oberflächenkonzentration an Chlor (Kap. 4.2.2.) entsteht.

Als wichtige Konsequenz für die reaktionskinetischen Untersuchungen ergibt sich daraus, daß die in-situ-Beobachtung der NO_2 -Reaktion mit Hilfe von XPS ebenso zu falschen Ergebnissen führt, wie auch eine vor der NO_2 -Exposition ausgeführte XPS-Messung des NaCl-Substrats.

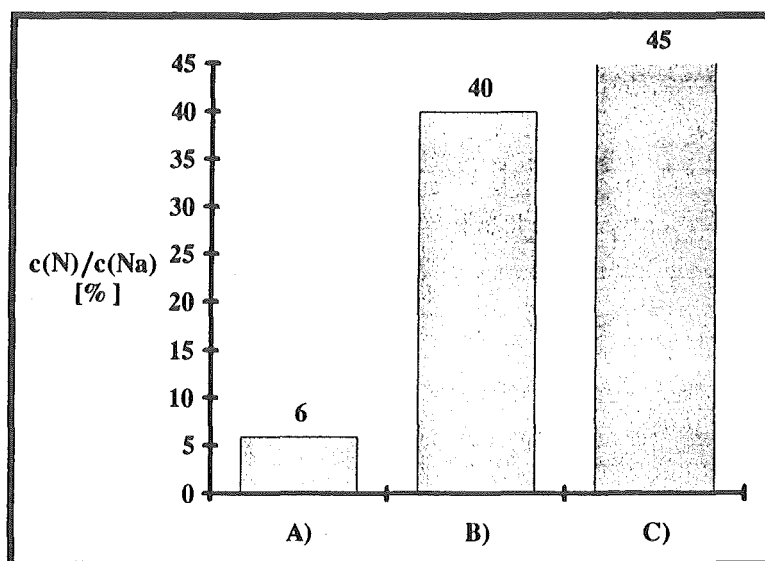


Abb. 25: Begasungsexperimente; A) ohne Bestrahlung [$p(\text{NO}_2) = 0,1\mu\text{bar}$, $t = 180$ min, $T = 25^\circ\text{C}$], B) Bestrahlung [Al K_{α} , 300 W, $t = 180$ min] mit anschließender Begasung [Bedingungen wie unter A)], C) Bestrahlung [Al K_{α} , 300 W, $t = 196$ min] simultan zur Begasung [$p(\text{NO}_2) = 0,1\mu\text{bar}$, $t = 196$ min, $T = 25^\circ\text{C}$].

4.5. Reaktionskinetische Untersuchungen der NO₂-Reaktion

Die Geschwindigkeit r der NO₂-Reaktion ist eine Funktion des NO₂-Partialdrucks $p(\text{NO}_2)$, der NaCl-Konzentration $c(\text{NaCl})$ und der Temperatur T . Sie wird in Gl. (15) durch den üblichen Produktansatz beschrieben:

$$r = k_0 * c^m(\text{NaCl}) * p^n(\text{NO}_2) * f(T) \quad (15)$$

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit r müssen die Geschwindigkeitskonstante k_0 , die Reaktionsordnungen m , n und die Temperaturfunktion $f(T)$ bestimmt werden. Dazu wurde der NaCl-Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit (Kap. 4.5.1.1. und Kap. 4.5.1.2.) sowie die Reaktionsgeschwindigkeit (als Umsatz während einer konstanten Zeitspanne) in Abhängigkeit vom NO₂-Partialdruck (Kap. 4.5.2.) und von der Temperatur (Kap. 4.5.3.) gemessen. Da sich bei den Druck- und Temperaturexperimenten auch die NaCl-Konzentration durch Verbrauch infolge der Reaktion änderte, wurde zuerst die Reaktionsordnung bezüglich NaCl m bestimmt und bei der Auswertung der anderen Experimente berücksichtigt. Eine Abnahme des NO₂-Drucks, als Folge des reaktionsbedingten Verbrauchs, wurde nicht festgestellt.

Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit wurde jeweils aus dem, während der Be-gasungszeit gebildeten, Nitrat oberflächenanalytisch mit Hilfe von XPS bestimmt. Zusätzlich erfolgte für die Untersuchung der NaCl-Abhängigkeit die zeitaufgelöste massenspektrometrische in-situ-Beobachtung der NOCl-Freisetzung in die Gasphase (Kap. 4.5.1.2.). Der resultierende Intensitätsverlauf zeigt nach Normierung auf das Integral der Gesamtintensität direkt die relative Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit. Der Vergleich der festkörper- und gasphasenseitigen Informationen ermöglicht dann die gegenseitige Kontrolle der Ergebnisse und es ergeben sich Informationen über den Tiefenvorschub der Reaktion (Kap. 4.5.1.3.). Abschließend erfolgt die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zusammen mit einer Fehlerbetrachtung und die Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichung des heterogenen Reaktionssystems (Kap. 4.5.4.).

4.5.1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der NaCl-Konzentration

Dazu wurde der Reaktionsumsatz im Verlauf der Zeit studiert, während der sich die reaktionsverfügbare NaCl-Konzentration ändert. Daraus wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der NaCl-Konzentration aufgestellt und schließlich die Reaktionsordnung bezüglich NaCl erhalten. Nach der Betrachtung der Festkörper- (Kap. 4.5.1.1.) und Gasphasenuntersuchung (Kap.4.5.1.2.) werden die Ergebnisse in Kap. 4.5.1.3. miteinander verglichen.

4.5.1.1. Untersuchung der Substratoberfläche

In Abb. 26 ist der aus XPS-Daten erhaltene Reaktionsumsatz auf der Substratoberfläche bei konstantem NO_2 -Partialdruck und konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Angaben in [%] bedeuten Atomkonzentrationsverhältnisse des Nitrat-Stickstoffs bezogen auf Natrium als konstanter Oberflächenbestandteil.

Abb. 27 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit r in Abhängigkeit von der Zeit t_M , die aus den Daten von Abb. 26 durch

$$r = \frac{\Delta c(\text{Nitrat})}{\Delta t}$$

berechnet wurde. t_M ist die mittlere Zeit in der Zeitspanne Δt .

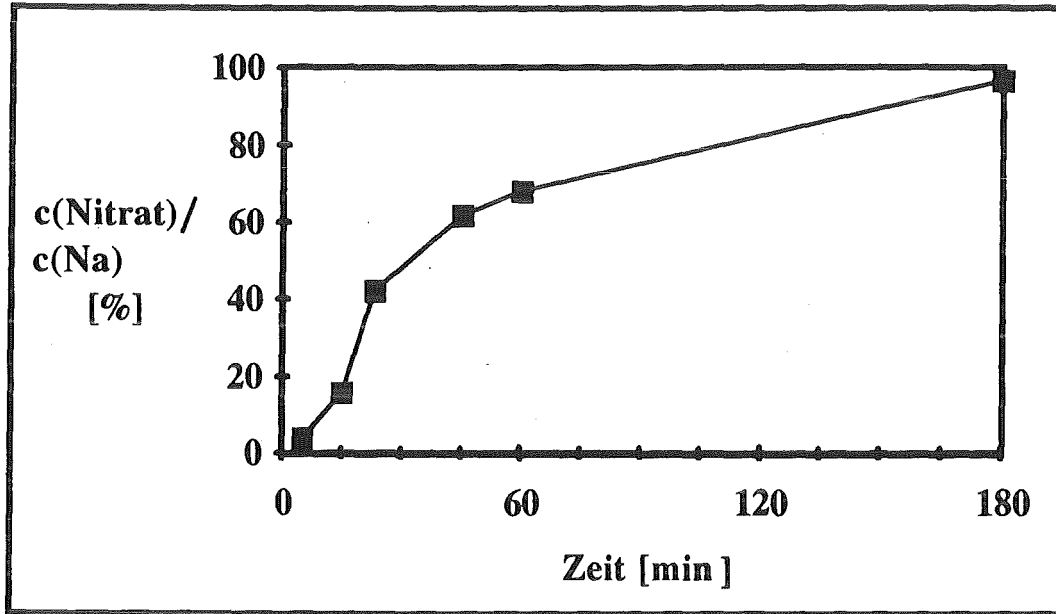


Abb. 26: Reaktionsumsatz der NaCl-Oberfläche bei 25°C und $p(\text{NO}_2) = 1,6 \mu\text{bar}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Angegeben sind die aus den XPS-Daten erhaltenen Atomkonzentrationsverhältnisse des gebildeten Nitrats und dem unveränderten Natrium.

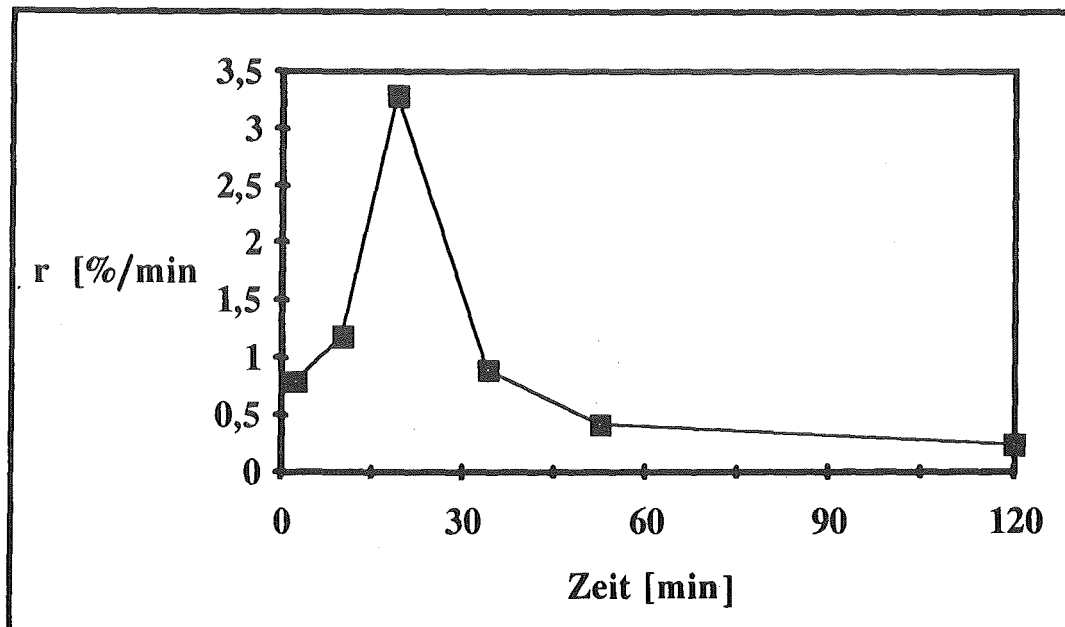


Abb. 27: Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit r in Abhängigkeit von der Zeit t_m . r wird durch Differenzenbildung von $c(\text{Nitrat})$ in Δt aus Abb. 26 erhalten. Die angegebene Zeit ist die mittlere Zeit der Zeitintervalle Δt aus Abb. 26.

Man entnimmt den Abb. 26 und 27, daß sich nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden die NaCl-Oberfläche fast vollständig zu NaNO_3 umgesetzt hat. Der zeitliche Umsatzzuwachs erfährt nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten eine Beschleunigung und verlangsamt sich deutlich nach 30 Minuten, wonach schon 50% der NaCl-Oberfläche umgesetzt sind. Eine mögliche Ursache der langsamen Nitratbildung in den ersten 10 Minuten könnten Kontaminationsschichten darstellen, welche die NaCl-Oberfläche gegenüber NO_2 zunächst passivieren. Eine Beschleunigung der Reaktion kann durch das allmähliche Verschwinden dieser Kontaminationsschichten nach erfolgter Reaktion mit NO_2 erklärt werden. Diese Interpretation wird einerseits durch die Ergebnisse aus Kap. 4.2.2. unterstützt, wonach die NaCl-Oberfläche zu 20%, bezogen auf Natrium, mit Kohlenstoffverbindungen belegt ist und ein Defizit von Kohlenwasserstoffen nach erfolgter Begasung nachgewiesen wurde. Allerdings können andere Mechanismen, die ebenfalls zu einer Beschleunigung der Reaktion führen (z.B. eine Selbstbeschleunigung) nicht ausgeschlossen werden. Der sich nach 30 Minuten verlangsamernde Umsatzzuwachs ist schließlich auf den zunehmenden Verbrauch des Oberflächen-NaCl zurückzuführen.

Ein analoges zeitliches Reaktionsverhalten ist sowohl qualitativ als auch quantitativ für die Oberfläche des atmosphärischen Meersalzaerosols zu erwarten. Einerseits sind nämlich die Reaktionsbedingungen hinsichtlich NO_2 -Partialdruck und Temperatur in der Atmosphäre mit denen im Experiment vergleichbar, andererseits muß aufgrund des Entstehungsmechanismus von Meersalzaerosol ebenfalls mit passivierenden organischen Deckschichten gerechnet werden [Brimblecombe].

Die Frage, ob die Reaktion von der Oberfläche in die Tiefe fortschreitet, kann mit Hilfe der Oberflächenanalytik allein nicht eindeutig geklärt werden. Selbst bei ungehemmten Fortschreiten der Reaktion in die Tiefe und der durchaus bis zu 100 nm betragenden Informationstiefe von XPS (Kap. 2.2.3.), würde sich zur gleichen Reaktionszeit, wie im Falle einer Oberflächenreaktion, ein stetig verlangsamer Umsatzzuwachs einstellen, da sich die Empfindlichkeit von XPS durch Abdeckungseffekte tiefenabhängig verringert. Eine Abschätzung über den Tiefenvorschub der Reaktion kann aber der Vergleich der oberflächenanalytischen, mit den massenspektrometrischen Ergebnissen liefern (Kap. 4.5.1.3.).

Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich NaCl

Gl. (16) beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r von der NaCl-Konzentration.

$$r = k_m * c^m(\text{NaCl}) \quad (16)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_m , enthält die Terme für die Druckabhängigkeit und die Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit (Gl.14) als Konstanten, da der NO_2 -Partialdruck und die Temperatur während der Meßreihe konstant gehalten wurden; m ist die Reaktionsordnung bezüglich NaCl. Nach dem Logarithmieren der Gl. (16) erhält man:

$$\log r = \log k_m + m * \log c(\text{NaCl}) \quad (17)$$

Die den Geschwindigkeiten entsprechenden mittleren NaCl-Konzentrationen werden durch lineare Interpolation bestimmt ($c(\text{NaCl}) = \frac{\Delta c}{2}$). Aus der Auftragung von $\log r$ gegen $\log c(\text{NaCl})$ ergibt sich die Reaktionsordnung m aus der Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte und $\log k_m$ aus dem Ordinatenabschnitt. Abb. 28 zeigt die entsprechende Darstellung der Daten.

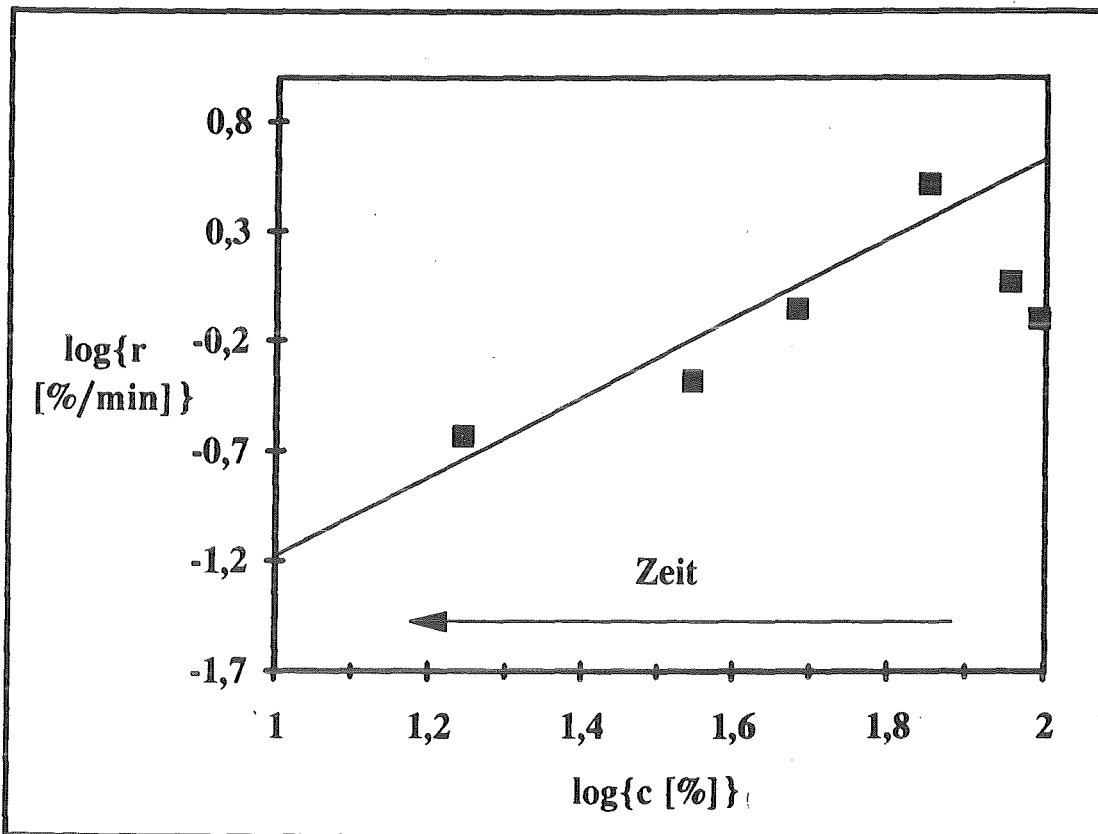


Abb. 28: Bestimmung der Reaktionsordnung m bezüglich NaCl aus der bilogarithmischen Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit r gegen die mittleren NaCl-Konzentration c nach Gl.(17): $m = 1,8 \pm 0,4$.

Daraus ergibt sich für NaCl eine mittlere Reaktionsordnung von $m = 1,8 \pm 0,4$. Die Geschwindigkeitskonstante k_m beträgt $1 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{min} \cdot \%}$ [$2 \cdot 10^{-4}; 5 \cdot 10^{-3}$]. Die beiden

Werte (s. Abb. 28, ganz rechts) dürfen deshalb nicht mit in die Auswertung einbezogen werden, da sie einen Prozeß beschreiben, der scheinbar die reaktionsverfügbare NaCl-Menge erhöht (z.B. infolge des Verschwindens der Kontamination, vgl. ansteigender Ast in Abb. 27).

4.5.1.2. Untersuchung der Gasphase

Abb. 29 zeigt das dicht über der Probe aufgenommene, zeitaufgelöste Gas-Massenspektrum von NOCl (Masse 65) während der Begasung von NaCl bei 25°C und konstantem NO₂-Partialdruck. Der tatsächliche Druck am Ort der Probe kann hier, anders wie im Falle der analogen XPS-Untersuchung (Kap. 4.5.1.1.), nur abgeschätzt werden, da die Begasungsgeometrie zur Optimierung des NOCl-Signals verändert werden mußte. Dabei änderte sich der in Kap. 4.1. bestimmte Verstärkungsfaktor. Es muß im Falle der vorliegenden Untersuchung mit einem höheren Druck am Ort der Probe gerechnet werden, da zwar in der Begasungskammer der gleiche Druck wie auch bei der XPS-Untersuchung eingestellt wurde ($4,1 \cdot 10^{-8}$ bar), die Probe aber näher vor der Gasquelle positioniert war.

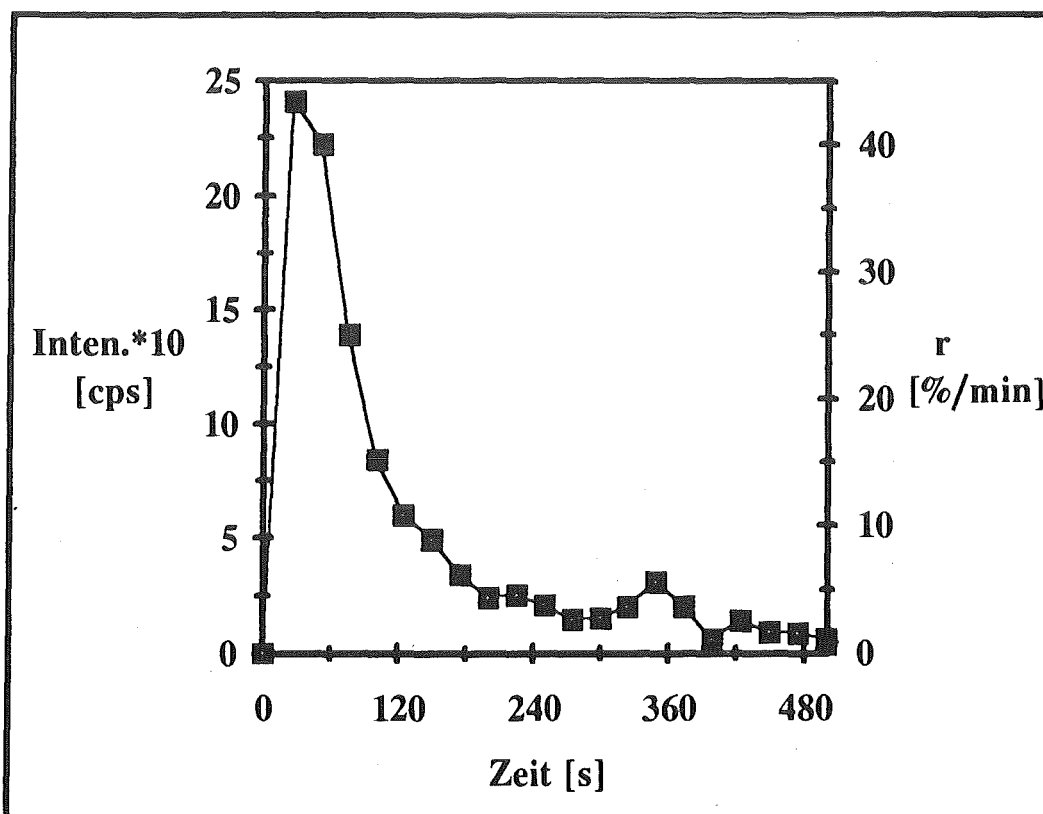


Abb. 29: Zeitlicher Verlauf des massenspektrometrischen Signals von NOCl (Masse 65). Die Messung erfolgte dicht über der Probe, während der Begasung von NaCl mit NO₂ bei T=25°C und p(NO₂)=konstant. Linke Ordinate: Intensitäten, rechte Ordinate: Reaktionsgeschwindigkeiten bezogen auf die Gesamtzahl der entstandenen NOCl-Moleküle (s.Text).

Die Bedingungen des Experiments ermöglichen eine zeitaufgelöste Detektion der Gasmoleküle, welche von der Festkörperoberfläche infolge der Reaktion emittiert werden, noch bevor sie einen Wandstoß erleiden (vgl. Kap. 2.3., 3.1.) Der Intensitätsverlauf in Abb. 29 ist deshalb direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Gesamtreaktion (alle Teilschritte inbegriffen, vgl. Kap. 4.3.).

Um aus dem Intensitätsverlauf jene relative Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, die auf die Gesamtzahl der entstandenen NOCl-Moleküle bezogen ist, wurde zunächst die Funktion berechnet, die den Verlauf beschreibt und wird anschließend über die gesamte Reaktionszeit integriert. Der resultierende Wert entspricht der Gesamtzahl der entstandenen NOCl-Moleküle und wird gleich 100% gesetzt. Schließlich wird der ursprüngliche Intensitätsverlauf darauf bezogen und es ergibt sich die relative Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Gesamtzahl aller NOCl-Moleküle. Letztere entspricht der Zahl der insgesamt umgesetzten Nitrat-einheiten (s. Reaktionsgl. in Kap. 4.2.3.), sodaß die erhaltene [%]-Angaben mit den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten aus der XPS-Untersuchung verglichen werden können. Die so erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abb. 29 auf der rechten Ordinate abzulesen. Dabei erkennt man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der ersten 30 Sekunden auf den Maximalwert von 45 %/min anwächst. Nach einem sich anschließenden exponentiellen Abfall, kommt die Reaktion binnen 720 Sekunden (20 min) praktisch zum Stillstand, wobei 95% des zur Reaktion kommenden NaCl umgesetzt sind.

Abgesehen von den in Kap. 4.5.1.3. zu diskutierenden quantitativen Unterschieden zur analogen XPS-Untersuchung (Kap. 4.5.1.1.), zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit qualitativ einen gleichartigen Verlauf. Wie dort schon diskutiert, wird vermutlich auch hier der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Verschwinden passivierender Kontaminationsschichten und der Abfall durch den Verbrauch des NaCl verursacht. Bezüglich des NaCl-Verbrauchs besteht dennoch ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Untersuchungen. Während bei der XPS-Untersuchung lediglich die NaCl-Reaktionsordnung der Oberflächenreaktion zugänglich ist, kann durch die Gasphasenuntersuchung die NaCl-Reaktionsordnung auch einer eventuell vorliegenden Volumenreaktion bestimmt werden.

Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich NaCl

Nach Logarithmieren der von der NaCl-Konzentration abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit (Gl.16) erhält man analog zu Gl. (17):

$$\log r = \log k_m + m \cdot \log c(\text{NaCl}) \quad (19)$$

Dabei bedeuten m die Ordnung von NaCl und k_m die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion. Aus der Auftragung von $\log r$ gegen $\log c(\text{NaCl})$ ergibt sich die Reaktionsordnung m aus der Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte und $\log k_m$ aus dem Ordinatenabschnitt. Abb. 30 zeigt die entsprechende Darstellung der Daten.

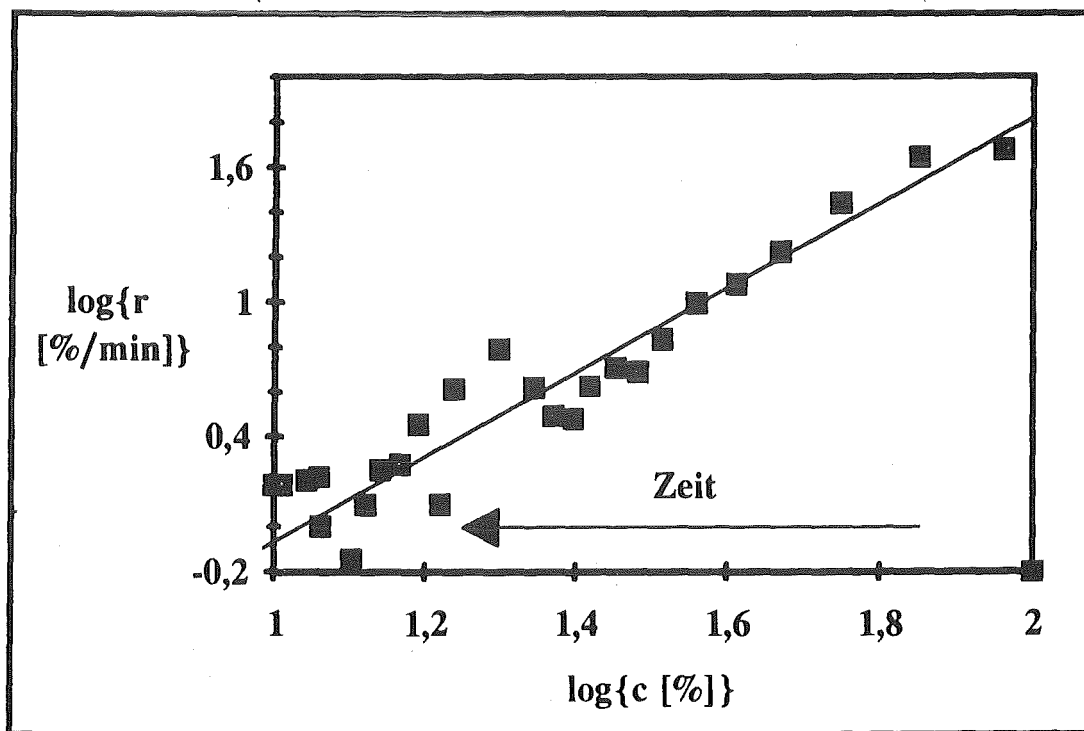


Abb: 30: Bestimmung der mittleren Reaktionsordnung m von NaCl aus der bilogarithmischen Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die mittlere NaCl-Konzentration $c(\text{NaCl})$ nach Gl.(18); $m = 1,9 \pm 0,2$. $k_m = 1 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{min} \cdot \%}$.

Daraus ergibt sich für NaCl eine mittlere Reaktionsordnung von $m = 1,9 \pm 0,2$. Die Geschwindigkeitskonstante k_m beträgt $1 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{min} \cdot \%}$ [$7 \cdot 10^{-3}; 2 \cdot 10^{-2}$]. Der Wert

in Abb. 30, der tief rechts unten liegt, darf nicht mit in die Auswertung einbezogen werden, da er einem Prozeß zugrunde liegt, der NaCl-Oberfläche freigelegt, anstatt verbraucht (vgl. Kap. 4.5.1.1.).

4.5.1.3. Vergleich der Ergebnisse aus Festkörper- und Gasphasenuntersuchung

In Tabelle 5 sind die aus der Festkörper- und Gasphasenuntersuchung (Kap. 4.5.1.1. und 4.5.1.2.) erhaltenen reaktionskinetischen Größen zusammengefasst.

Tab: 5 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_m , der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit r_{max} , der Zeit $t(r_{max})$, der Zeit t für den 99%igen Umsatz und der Reaktionsordnung m jeweils aus der Festkörperuntersuchung (XPS)- und Gasphasenuntersuchung (GMS).

Reaktionskinetische Größe	Festkörperuntersuchung	Gasphasenuntersuchung
k_m [1/%*1/min]	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
r_{max} [%/min]	3,5	45
$t(r_{max})$ [min]	18	0,5
t (99% Umsatz) [min]	970 (16,2 Stunden)	90
m (NaCl-Reaktionsordnung)	$1,8 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$

Beim Vergleich der Daten erkennt man resultierend aus der Gasphasenuntersuchung eine, im Vergleich zur Festkörperuntersuchung, 10 mal höhere Geschwindigkeitskonstante, eine 13 mal größere maximale Reaktionsgeschwindigkeit, eine ca. 40 mal kürzere Zeit bis letztere erreicht wird und eine ca. 11 mal kürzere Zeit bis zum 99 %igen Umsatz der Reaktion. Die sich aus beiden Untersuchungen ergebenden Reaktionsordnungen bezüglich NaCl, stimmen im Rahmen ihrer Fehlergrenzen überein. Bevor dieses wichtige Ergebnis interpretiert wird, sollen die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten diskutiert werden.

Als experimentelle Begasungsbedingung wurde zur Optimierung des NOCl-Signals im Falle der Gasphasenuntersuchung der Abstand und Winkel des Gasemitters relativ zur Probe verändert. Damit vergrößerte sich der tatsächliche Druck am Ort

der begasten Region, was zu einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit beitrug. Eine weitere experimentelle Verschiedenheit bestand in der unterschiedlich großen Meßfläche. Bei der Festkörperuntersuchung wurde das gebildete Nitrat über die gesamte NaCl-Oberfläche gemessen. Dabei ist zu bedenken, daß aufgrund der inhomogenen Begasung (Kap. 4.1) die Randbereiche der Probe einem geringeren Druck ausgesetzt waren, als das Zentrum und deshalb langsamer reagierten. Insgesamt wird dann ein zeitlicher Reaktionsverlauf registriert, der einer Überlagerung von Einzelverläufen für verschiedene Drücke entspricht. Sein Maximum ist dann zu höheren Reaktionszeiten verschoben, entsprechend erniedrigt und breiter als bei überall gleichem Druck. Bei den XPS-Messungen ist darüberhinaus eine zusätzliche Verbreiterung des Anstiegs zum Maximum (vgl. Kap. 4.5.1.1.) zu erwarten, da mehrere Proben mit variierender Kontamination verwendet werden mußten.

Im Falle der Gasphasenuntersuchung kamen demgegenüber nur jene NOCl-Moleküle zur Messung, die von einem kleinen Bereich um das Zentrum der Begasungsfläche stammten, worauf die Öffnung des Massenspektrometers eingestellt war (Durchmesser etwa 2 mm). Der Meßbereich entsprach deshalb gleichzeitig einer hohen und lokal homogenen NO₂-Dichte. Der resultierende zeitliche Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf entspricht damit eher einem Verlauf, wie er bei einem einzigen Druck zu erwarten ist und ist besser aufgelöst als im Falle der XPS-Untersuchung.

Jedoch wird nur die Festkörperuntersuchung zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten herangezogen (Kap 4.5.4.), da der über die XPS-Meßfläche gemittelte Druck und die Homogenität der Begasung bestimmt wurde (Kap. 4.1.) und entsprechend in das Ergebnis eingerechnet werden kann. Eine Abschätzung des Einflusses der inhomogenen Begasung ergibt für die kleine GMS-Meßfläche (2 mm um das Begasungszentrum) einen 8 mal höheren Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit, als in Tab. 5 für die Festkörperuntersuchung (über den gesamten Probendurchmesser von 8mm gemittelt) angegeben ist (vgl. Kap. 4.1.). Die Diskrepanz der Reaktionsgeschwindigkeiten ist also überwiegend auf die Inhomogenität der Begasung zurückzuführen.

Die wichtigste Erkenntnis aus dem Vergleich zwischen den beiden Untersuchungen besteht jedoch darin, daß die Reaktionsordnung bezüglich NaCl im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeiten in beiden Fällen gleich ist. Die Reaktionsordnung m charakterisiert die heterogene Gesamtreaktion mit all ihren Teilschritten hinsichtlich des zeitlichen NaCl-Verbrauchs. Nun wurde bei der XPS-Untersuchung die NaCl-Ordung vornehmlich der Oberflächenreaktion bestimmt, wäh-

rend durch die Gasphasenuntersuchung die Gesamtordnung, auch einer eventuell vorliegenden Volumenreaktion, zugänglich wurde. Setzt man voraus, daß das Vordringen der Reaktion in die Tiefe einen anderen zeitlichen NaCl-Verbrauch mit sich bringt, als die reine Oberflächenreaktion, kann der Vergleich der aus beiden Untersuchungen vorliegenden Reaktionsordnungen einen Hinweis auf den Tiefenvorschub der Reaktion geben. Für diese Voraussetzung spricht, daß der Transport der gasförmigen Reaktanden (NO_2 , NOCl) hin zum und weg vom Reaktionsort, durch gebildete Nitratschichten hindurch, mit zunehmender Tiefe immer schwieriger wird. Bei einer gleichzeitigen Oberflächen- und Volumenreaktion ist demnach eine geringere Gesamtreaktionsordnung, als im Falle einer reinen Oberflächenreaktion zu erwarten. Bei einer Oberflächenreaktion, gefolgt von einer Volumenreaktion, sollte ein Wechsel des Mechanismus und der Reaktionsordnung in Abhängigkeit vom Umsatz erfolgen. Da die aus beiden Untersuchungen erhaltenen NaCl-Reaktionsordnungen bis zu einem Umsatz von 90% konstant und gleich sind, ergibt sich, daß die heterogene Reaktion zwischen NO_2 und NaCl höchstens auf die mit XPS erzielbare Informationstiefe, die mit einer mittleren freien Weglänge der Photoelektronen von $\lambda - 30 \text{ nm}$ [Itho] höchstens auf 100 nm beschränkt bleibt (s. Kap. 2.2.3.). Weitergehend kann angenommen werden, daß die Reaktion schon nach dem Vordringen in die ersten Atomlagen beendet ist, da aus dem linearen Verlauf der Abb. 28, die Konstanz der XPS-Empfindlichkeit folgt, was für tiefere Schichten infolge von Abdeckungseffekten nicht zutreffen würde (weitere Untersuchungen über den Tiefenvorschub bestätigen dies [Dahlke]).

4.5.2. NO₂-Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

In Abb. 31 ist der Reaktionsumsatz der Substratoberfläche nach 15 Minuten in Abhängigkeit vom NO₂-Partialdruck dargestellt. Der untersuchte Druckbereich zwischen 0,07 und 11 μbar entspricht bei Atmosphärendruck (1 bar), NO₂-Anteilen von 70 ppb bis 11 ppm und schließt somit die NO₂-Konzentrationen anthropogen belasteter Atmosphäre ein (0,05 bis 0,7 ppm, vgl. Kap. 2.1.).

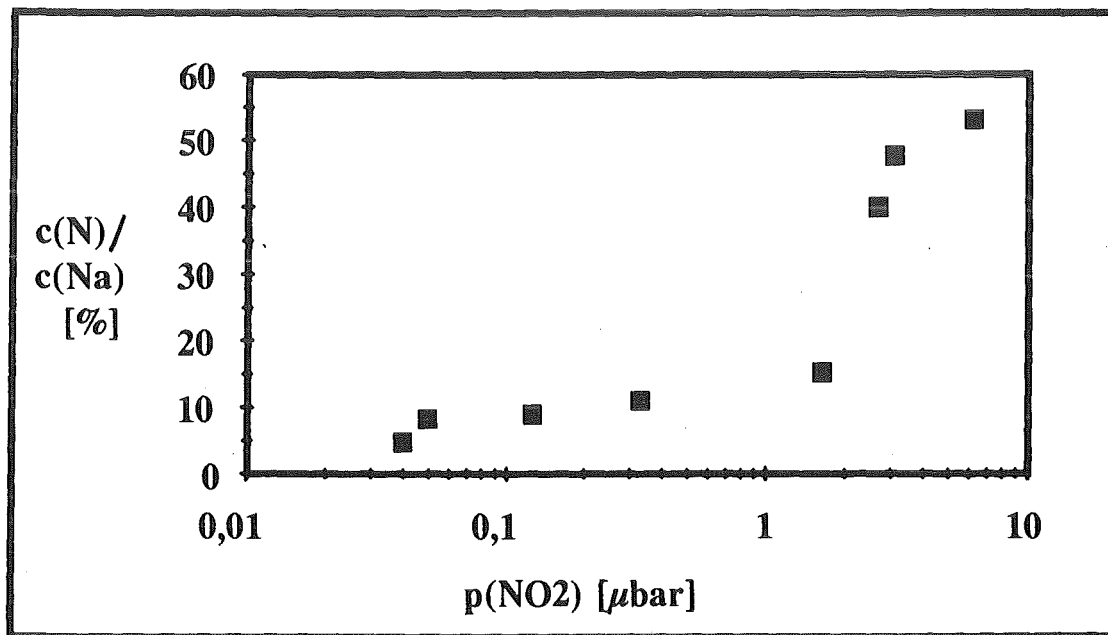


Abb. 31: Reaktionsumsatz der NaCl-Oberfläche jeweils nach 15 Minuten und bei 25°C in Abhängigkeit vom NO₂-Partialdruck. Angegeben sind die aus den XPS-Daten erhaltenen Atomkonzentrationsverhältnisse des gebildeten Nitrats und dem unveränderten Natrium

Abb. 31 zeigt den in drei Bereichen unterschiedlichen Zuwachs des Reaktionsumsatzes mit zunehmendem NO₂-Partialdruck. Die Umsatzsteigerung zwischen 1,5 und 4 μbar unterscheidet sich deutlich von den kleineren Zuwächsen bei niedrigeren und höheren Drücken. Eine mögliche Ursache für den verzögerten Anstieg bei den kleinen Drücken könnten auch hier, wie schon in Kap. 4.5.1.1. eingehend diskutiert, passivierende Kontaminationsschichten darstellen. Die sich anschließende Verzögerung des Umsatzzuwachses bei höheren Drücken entspricht dem, von der NaCl-Konzentration abhängigen Gang der Reaktionsgeschwindigkeit.

Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich NO_2

Gl. (20) beschreibt die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r sowie ihre Abhängigkeit von der innerhalb der Meßreihe veränderlichen NaCl-Konzentration.

$$r = k_p * p^n(\text{NO}_2) * f(c) \quad (20)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_p , enthält die Temperaturfunktion der Gl.(15) als Konstante; n ist die Reaktionsordnung bezüglich NO_2 . Gl. (21) und (22) liefern die nunmehr ausschließlich vom NO_2 -Partialdruck abhängige Geschwindigkeitskonstante k_n .

$$\frac{r}{f(c)} = k_p * p^n(\text{NO}_2) \quad (21)$$

$$k_n = k_p * p^n(\text{NO}_2) \quad (22)$$

Man erhält k_n aus den experimentellen Daten der Abb. 31, indem man zunächst die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit r aus dem Umsatz Δc innerhalb der Zeit Δt nach Gl. (23) berechnet.

$$r = \frac{\Delta c}{\Delta t} = k_n \int_0^{\Delta c} f(c) dt = k_n * f(c_m(\text{NaCl})) \quad (23)$$

Dann wird r mit der NaCl-Konzentrationsfunktion gemäß Gl. (21) korrigiert, wobei für Umsätze $> 15\%$, die aus Kap. 4.5.1. erhaltene NaCl-Abhängigkeit benutzt wird ($f(c) = c^2(\text{NaCl})$). Im Umsatzbereich $< 15\%$ dominiert ein anderer Prozeß als die NO_2/NaCl -Wechselwirkung, dessen NaCl-Abhängigkeit nicht bestimmt wurde, sodaß keine Korrektur vorgenommen wird und für $f(c)$ konstant gleich 100 % gesetzt wird. Zur Korrektur der Umsätze $> 15\%$ muß für $c(\text{NaCl})$, die mittlere NaCl-Konzentration $c_m(\text{NaCl})$ eingesetzt werden. In einer Näherung erfolgt dies durch lineare Interpolation im Intervall Δc zwischen Anfangs- und Endkonzentration:

$$c_m(\text{NaCl}) = \frac{\Delta c}{2} \quad (24)$$

Nach Logarithmieren der Gl. (22) erhält man:

$$\log k_n = \log k_p + n \cdot \log p(\text{NO}_2) \quad (25)$$

Aus der Auftragung von $\log k_n$ gegen $\log p(\text{NO}_2)$ ergibt sich die Reaktionsordnung n aus der Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte. Abb. 32 zeigt die entsprechende Darstellung der Daten.

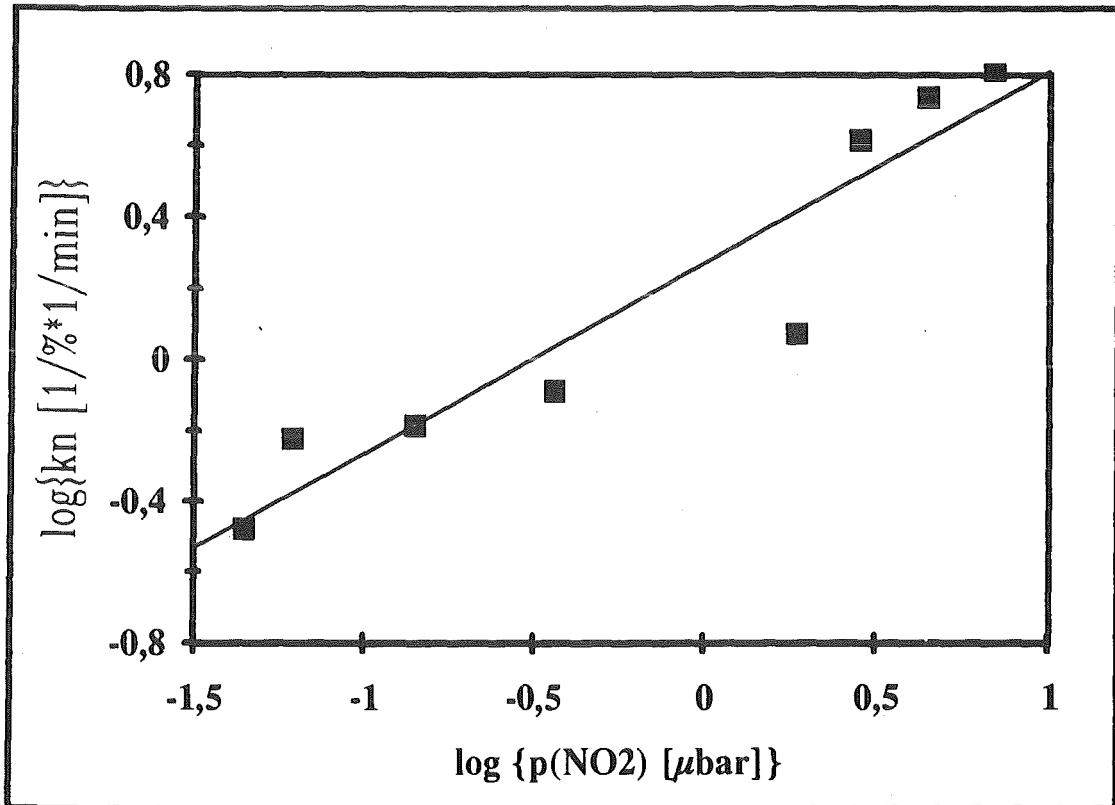


Abb. 32: Bestimmung der Reaktionsordnung n nach Gl.(25).

$$n = 0,53 \pm 0,08$$

Die beschriebene Auswertung ergibt eine mittlere NO_2 -Reaktionsordnung von $n = 0,53 \pm 0,08$. Desweiteren läßt sich $\log k_p$ in der Auftragung von Abb. 32 aus dem Ordinatenabschnitt bestimmen. Daraus ergibt sich $k_p = 1,31 \pm 0,1 \frac{1}{\% \cdot \text{min}}$.

Verzichtet man auf die $c(\text{NaCl})$ -Korrektur, dann resultiert eine NO_2 -Reaktionsordnung von $n = 0,43$. Da die Näherung für die, zur Korrektur verwendeten, mittleren Konzentrationen (Gl. 24) im Vergleich zum wahren Wert

$$c_m(\text{NaCl}) = \sqrt{\frac{1}{t} \int_0^t c^2 dt}$$

mit zunehmendem Umsatz zunehmend zu klein wird,

resultieren zunehmend zu große Reaktionsgeschwindigkeiten, die zur Ermittlung einer zu großen Reaktionsordnung führen. Der Wert für die wahre Reaktionsordnung liegt also zwischen dem, der sich ohne NaCl-Korrektur ergibt ($n=0,43$) und dem, der nach Korrektur mit der angegebenen Näherung berechnet wurde ($n=0,53$).

Bei der Diskussion des Ergebnisses muß berücksichtigt werden, daß in der erhaltenen mittleren NO_2 -Reaktionsordnung alle Teilschritte der heterogenen Nitratbildung enthalten sind, bei denen NO_2 beteiligt ist. Dazu gehören neben den erwähnten Reaktionen mit Kontaminationsschichten auch Adsorptions- und Transportvorgänge auf der Substratoberfläche.

4.5.3. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

In Abb. 33 ist der Reaktionsumsatz der Substratoberfläche nach 15 Minuten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt. Der untersuchte Temperaturbereich von -10°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ schließt realistische Temperaturen des Meer-salzaerosols ein und ermöglicht deshalb, neben der Bestimmung der Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit, den direkten Vergleich von atmosphärischen Umsätzen bei verschiedenen Temperaturen.

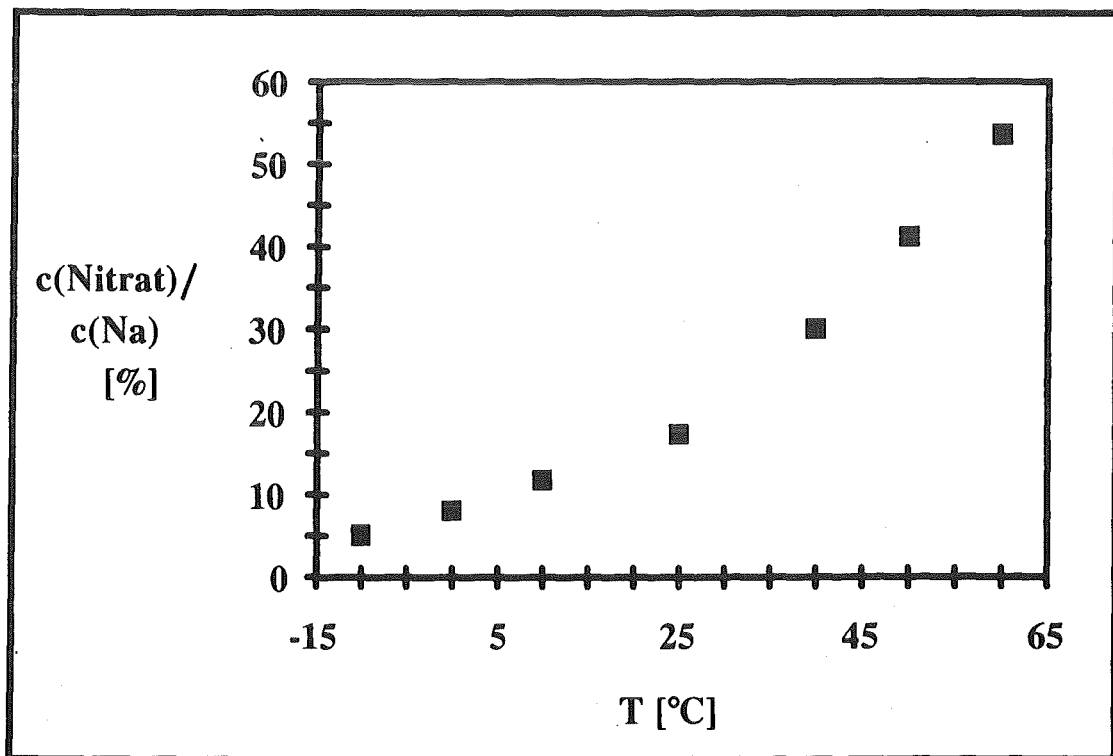


Abb. 33: Reaktionsumsatz der NaCl-Oberfläche jeweils nach 15 Minuten und bei $p(\text{NO}_2) = 1,6 \mu\text{bar}$ in Abhängigkeit von der NaCl-Temperatur. Angegeben sind die aus den XPS-Daten erhaltenen Atomkonzentrationsverhältnisse des gebildeten Nitrats und dem unveränderten Natrium

Abb. 33 zeigt mit zunehmender Substrattemperatur einen exponentiell ansteigenden Reaktionsumsatz. Daher wird versucht die Aktivierungsenergie der Reaktion nach dem Ansatz von Arrhenius zu bestimmen. Es gilt dann mit der Konstanten k_0 aus Gl. (15):

nach dem Ansatz von Arrhenius zu bestimmen. Es gilt dann mit der Konstanten k_0 aus Gl. (15):

$$k = k_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (26)$$

k ist konstant, E_a ist die Aktivierungsenergie und R die Gaskonstante.

Bestimmung der Aktivierungsenergie

Gl. (27) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r nach dem Arrheniusansatz sowie ihre Abhängigkeit von der innerhalb der Meßreihe veränderlichen NaCl-Konzentration.

$$r = k_T * f(c) * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (27)$$

Die Konstante k_T fasst k_0 und den während der Meßreihe konstanten NO_2 -Partialdruck mit dem Term $p^{0,5}(\text{NO}_2)$ zusammen. Gl. (28), (29) liefern die nunmehr ausschließlich von der Temperatur abhängige Geschwindigkeitskonstante k_a .

$$\frac{r}{f(c)} = k_T * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (28)$$

$$k_a = k_T * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (29)$$

Man erhält k_a aus den experimentellen Daten der Abb. 33, indem man zunächst die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit r aus dem Umsatz Δc innerhalb der Zeit Δt nach Gl. (30) berechnet.

$$r = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (30)$$

Dann wird für Umsätze $> 15\%$ auf die, aus Kap. 4.5.1. erhaltene NaCl-Konzentrationsfunktion ($c^2(\text{NaCl})$) gemäß Gl. (28) bezogen, wobei die während jedem Experiment zu Verfügung stehende mittlere NaCl-Konzentration eingesetzt wird (vgl. Kap. 4.5.2.). Nach Logarithmieren von Gl. (27) erhält man:

$$\ln k_a = \ln k_T - \frac{E_a}{RT} \quad (31)$$

Aus der Auftragung von $\ln k_a$ gegen $\frac{1}{T}$ ergibt sich die Aktivierungsenergie aus der Steigung $\frac{-E_a}{R}$ der Ausgleichsgeraden durch die Meßpunkte. Abb. 34 zeigt die entsprechende Darstellung der Daten.

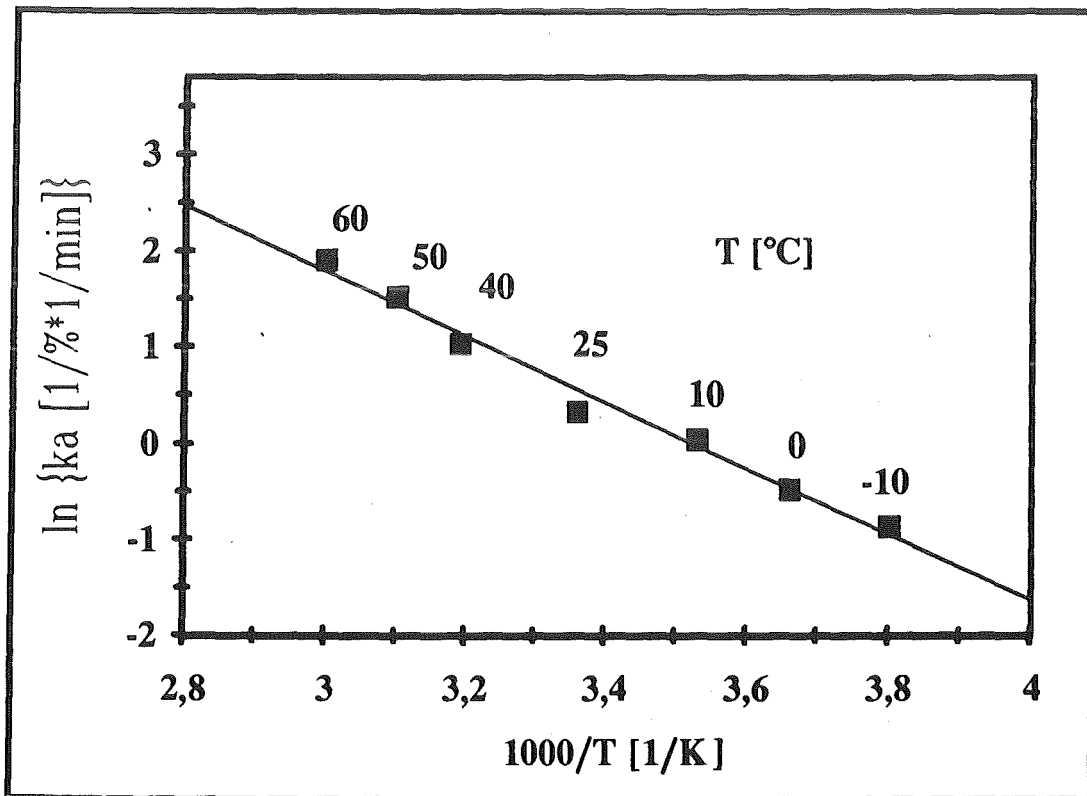


Abb. 34: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a nach Gl.(29). $E_a = 28 \pm 2$ kJ/Mol

Die geringe Abweichung der Meßpunkte von der berechneten Ausgleichsgeraden in Abb. 34 zeigt, daß der Arrheniusansatz für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der betrachteten Reaktion gerechtfertigt ist. Es ergibt sich schließlich eine mittlere Aktivierungsenergie von:

$$E_a = 28 \pm 2 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$$

Bei der Interpretation des Ergebnisses muß berücksichtigt werden, daß die so erhaltene Aktivierungsenergie immer dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Gesamtprozesses zugeordnet ist. Darüberhinaus können unterschiedliche Ele-

mentarschritte in verschiedenen Temperaturbereichen geschwindigkeitsbestimmend werden, was sich in der Arrhenius-Auftragung in einer Überlagerung aus mehreren Geraden unterschiedlicher Steigungen ausdrückt. Abb. 34 zeigt deutlich, daß lediglich ein einziger Schritt in dem betrachteten Temperaturbereich geschwindigkeitsbestimmend ist. Schließlich läßt sich in Abb. 34 noch $\ln k_T$ aus dem Ordinatenabschnitt bestimmen. Daraus ergibt sich

$$k_T = 1,5 \cdot 10^5 \frac{1}{\% \cdot \text{min}} [8 \cdot 10^3; 2,7 \cdot 10^5].$$

4.5.4. Die Geschwindigkeitsgleichung der NO_2 -Reaktion

Die aus Kap. 4.5.1. bis 4.5.3. erhaltenen reaktionskinetischen Größen für die Reaktion nach der Initialphase sind in der Geschwindigkeitsgleichung (32) zusammengefasst.

$$r = k_0 \cdot c^2(\text{NaCl}) \cdot \sqrt{p(\text{NO}_2)} \cdot e^{\frac{-28 \text{ kJ}}{RT \text{ Mol}}} \quad (32)$$

wobei für die NaCl-Reaktionsordnung ($m = 1,9 \pm 0,2$) gerundet gleich 2 und entsprechend für die NO_2 -Reaktionsordnung ($n = 0,53 \pm 0,08$) gleich 0,5 gesetzt ist. Die einzige in Gl. (32) noch unbestimmte Größe stellt die Geschwindigkeitskonstante k_0 dar. Sie wird am Besten nach Umformen der Gl.(32), mit Gl. (33) berechnet.

$$k_0 = \frac{r}{c^2(\text{NaCl}) \cdot \sqrt{p(\text{NO}_2)} \cdot e^{\frac{-28}{RT}}} \quad (33)$$

Zweckmäßig setzt man die Werte in folgenden Dimensionen ein, wobei sich die % Angaben auf die konstante Oberflächenkonzentration von Natrium beziehen: r in $[\%/\text{min}]$, $c(\text{NaCl})$ in $[\%]$, $p(\text{NO}_2)$ in $[\mu\text{bar}]$, T in $[\text{K}]$, R in $[\frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{Mol}}]$. Dann

besitzt die Geschwindigkeitskonstante folgende Dimension:

$$k_0 \text{ in } \left[\frac{1}{\% \cdot \text{min} \sqrt{\mu\text{bar}}} \right]$$

Nach dem Einsetzen aller verfügbarer Daten in Gl. (33) resultiert jeweils eine zu jedem Meßpunkt gehörige Geschwindigkeitskonstante. Darauf kann eine Fehlerstatistik angewandt und die Interpretation der Ergebnisse vorgenommen werden. In Tab. 6 sind die Mittelwerte und die Standardabweichungen für k_0 angegeben, so wie sie nach Gl. (33) aus den Daten der verschiedenen Experimente berechnet wurden.

Tab. 6: Nach Gl. (33) berechnete k_0 in der Dimension $\left[\frac{1}{\% \cdot \text{min} \sqrt{\mu\text{bar}}}\right]$, über die Daten einer Meßserie gemittelt und die dazugehörige Standardabweichung.

Experimente	Mittelwert k	Stand.abweichung
NaCl-Abhängigkeit, Festkörper	28	17 (60%)
NaCl-Abhängigkeit, Gasphase	482	170 (36%)
NO ₂ -Druck-Abhängigkeit	15	7 (47%)
Temp.-Abhängigkeit	12	1 (8%)

Beim Vergleich der k_0 -Werte in Tab. 6 erkennt man die größte Abweichung zwischen der einzigen Gasphasen- und den übrigen Festkörperuntersuchungen. Wie in Kap. 4.1.3. ausführlich diskutiert, ist dies auf die inhomogene Begasung in Verbindung mit den unterschiedlichen Meßflächen, und auf den größeren Druck über der Probe, im Falle der Gasphasenuntersuchung, zurückzuführen. Die Abweichungen der k_0 Werte innerhalb einer Meßserie indizieren einerseits die Güte des, zur Erklärung der Abhängigkeit, verwendeten mathematischen Modells, andererseits die Reproduzierbarkeit der konstanten sowie die Genauigkeit der Führung variabler, experimenteller Parameter. Um die Auswirkung eines bestimmten Fehlers (Meßfehler, primärer Bestimmungsfehler) zu veranschaulichen, sind in Tab. 7 die Ergebnisse der Fehlerfortpflanzungsrechnung [Papula] für das nach k_0 aufgelöste Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 33), nach Meßserie gegliedert, angegeben.

Tab.: 7 Ergebnisse der Fehlerfortpflanzung von Meß-/und Bestimmungsfehlern, angewandt auf die Funktion Gl. (31), aufgegliedert in die Meßserien.

Meßserie	NaCl-Abh.	NaCl-Abh. (Gasphase)	Druck-Abh.	Temp.-Abh.
k (mittel)	28	482	15	12
Meß-/Best.-fehler	Fehlerfortpflanzung			
dr = 0,1 %/min	7,6 (27%)	21 (4%)	1,9 (13%)	0,5 (4%)
dc(NaCl) = 2%	4,6 (16%)	64 (13%)	0,7 (5%)	0,5 (4%)
dm(NaCl) = 0,1	12,5 (45%)	146 (30%)	7,4 (49%)	5,0 (40%)
dn(NO ₂) = 0,08	1,4 (5%)	10 (2%)	0,7 (5%)	0,4 (3%)
dp(NO ₂) = 0,5ppm	5,3 (19%)	37 (8%)	2,6 (17%)	1,7 (14%)
dT = 5°K	6,6 (24%)	46 (9%)	3,15 (21%)	2,1 (18%)
dEA = 2 kJ/Mol	0,002 (0%)	0,01 (0%)	7*10 ⁻⁵ (0%)	0,8 (7%)
mittl.	19,4	171	8,7	5,8
Gesamtfehler	(69%)	(36%)	(58%)	(48%)

Nach Tab. 7 ergeben sich die größten Fehler durch das Einsetzen einer ungenauen NaCl-Reaktionsordnung *m*.

Unter Einbeziehung aller Informationen soll abschließend eine Geschwindigkeitskonstante angegeben werden, die bei Anwendungsrechnungen wie z.B. in Kap. 5. benutzt werden kann. Zur Berechnung eines mittleren *k₀* werden ausschließlich die Ergebnisse aus den Festkörperuntersuchungen herangezogen werden, da der Verstärkungsfaktor (s. Kap. 4.1.) ebenfalls durch eine XPS-Untersuchung (über die gesamte Probenoberfläche gemittelt) bestimmt wurde. Die Mittelung über diese *k₀* erfolgt nach Gewichtung mithilfe ihrer Wahrheitswerte:

$$\left(1 - \frac{\text{Standardabweichung [\%]}}{100}\right).$$

Damit ergibt sich:

$$k(\text{mittel}) = 16 \pm 6 \left[\frac{1}{\% * \min \sqrt{\mu\text{bar}}} \right] \quad (34)$$

Mit Gl. (32) resultiert schließlich die vollständige Geschwindigkeitsgleichung, für den Bereich nach der Initialphase (*c*(NaCl) < 80%), der heterogenen Reaktion zwischen NO₂ und NaCl:

$$r = 16 * c^2(\text{NaCl}) * \sqrt{p(\text{NO}_2)} * e^{\frac{-28}{RT}} \pm 38\% \quad (35)$$

mit: r in [% /min], $c(\text{NaCl})$ in [%], $p(\text{NO}_2)$ in [μbar], T in [$^\circ\text{K}$], R in [$\frac{\text{kJ}}{^\circ\text{K} * \text{Mol}}$].

4.6. Wechselwirkungen von NO mit NaCl

Eine zur NO₂-Studie analoge Untersuchung der NO-Wechselwirkungen sollte auch hier zunächst das Reaktionsverhalten von reinem NO gegenüber NaCl aufzeigen. Zur Annäherung an realistische Bedingungen wurde dann die Beeinflussung der Reaktivität bei der Koexposition mit Wasser und Sauerstoff untersucht.

4.6.1. Das System NO/NaCl

In Abb. 35 ist die Stickstoffregion des bei -70°C aufgenommenen XPS-Spektrums der NaCl-Probe gezeigt, nachdem bei der Substrattemperatur von 60°C eine 30 minütige NO-Begasung mit $p(\text{NO}_2) = 5 \mu\text{bar}$ (5ppm, in der Atmosphäre) durchgeführt und dann die Analysenkammer abgepumpt wurde. In Abb. 35 ist bereits der Blindwert abgezogen, der von einer Stickstoffkomponente des Blendenmaterials stammt. Aus dem Spektrum ist ersichtlich, daß selbst bei einem im Vergleich zu den NO₂-Experimenten, höheren Druck und einer höheren Temperatur während der Begasung, nur wenig Stickstoff auf der NaCl-Oberfläche fixiert ist. Man erkennt jedoch zwei deutlich voneinander getrennte Signale. Die größere Breite des linken Signals (bei 406,4 eV) läßt vermuten, daß es aus zwei Komponenten besteht. Vergleicht man in Tab. 8 die Bindungsenergien der so interpretierten Signalzentren (407,3 eV, 406,0 eV) mit denen der Standardmessungen von Natriumnitrit und Natriumnitrat, dann kann man die Komponente bei 402,6 eV dem Nitrit und die bei 407,3 eV dem Nitrat zuordnen.

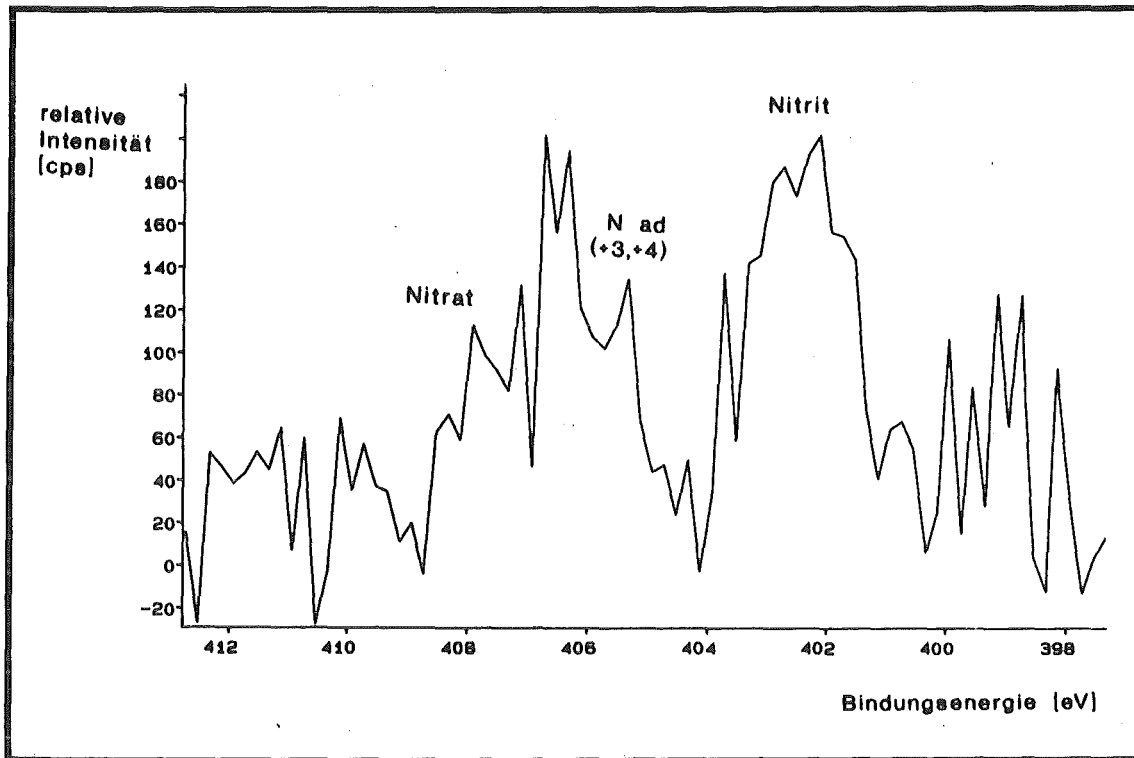


Abb. 35: Stickstoffregion des XPS-Spektrum der NaCl-Probe, nach der NO-Begasung, $p(\text{NO}) = 5 \mu\text{bar}$, $t = 30 \text{ min}$, $T = 60^\circ\text{C}$. Meßtemperatur -70°C

Tab. 8: Vergleich der XPS-Daten von Standardmessungen und dem Experiment nach der NO-Begasung. Angegeben sind die Bindungsenergien (B.E.) der N 1s-Signale sowie deren Oberflächenanteile bezogen auf Natrium

Spezies	B.E. Standard [eV]	B.E. Begasung [eV]	Oberflächenanteile [%]
Nitrit	403,3	402,6	4
Nitrat	406,9	406,4	
		1) 407,3 siehe	1
		2) 406,0 Text	1

Der im Vergleich zum Standard etwas zu niedrige Wert für das Nitrit kommt durch unvermeidbare Ungenauigkeiten beim Abzug des, in der gleichen Größenordnung vorliegenden, Blindwertes der Probenblende zustande, der sich zudem von Messung zu Messung aufladungsabhängig gegenüber den Probensignalen auf

der Energieskala verschiebt. Die Komponente bei 406,0 eV besitzt nahezu die gleiche B.E. wie jenes Signal, welches insbesondere nach einer NO₂-Begasung von NaCl bei -25°C auftritt (Vgl. Kap. 4.3.1., Abb. 18, Tab. 4) und dort als adsorbiertes NO₂ bzw. NOCl angesehen wurde. Ob eine dieser Spezies tatsächlich auch hier auftritt kann aufgrund der unsicheren Aufspaltung des linken Signals in Abb. 35 nicht bewiesen werden. In jedem Fall kann man aber das Auftreten von Nitrit und Nitrat infolge der Begasung von NaCl mit NO folgern.

Zur Interpretation dieses Ergebnisses werden die Erkenntnisse aus den Standarduntersuchungen (Kap. 4.2.) herangezogen, nach denen sich Natriumnitrit und Natriumnitrat infolge der XPS-bedingten Röntgenstrahlung ineinander umwandeln. Deshalb und aufgrund des sich aus der Messung ergebenden größeren Nitritanteils (4% gegenüber 2% Nitrat) kann angenommen werden, daß sich während der NO-Begasung primär Nitrit bildet, welches sich dann röntgeninduziert teilweise in Nitrat umsetzt.

4.6.2. Das System NO/H₂O/NaCl

Um den Einfluß von Wasser auf die Reaktivität des Systems NO/NaCl zu studieren, wurde eine 30 minütige simultane Begasung des NaCl mit NO und H₂O bei der Substrattemperatur 60 °C durchgeführt, wobei die Partialdrücke über der Probe etwa $p(\text{NO}) = 5 \mu\text{bar}$ und $p(\text{H}_2\text{O}) = 1.7 \mu\text{bar}$ betragen. Das Ergebnis der nach diesem Experiment, bei -40°C vorgenommenen XPS-Messung der Substratoberfläche, ist in Abb. 36 dargestellt. Darin ist eine einzige Stickstoffkomponente bei der B.E. 406,2 eV deutlich erkennbar. Vergleicht man dieses Resultat mit dem entsprechenden Ergebnis aus der reinen NO-Begasung (Abb. 35, Kap. 4.6.1.) fällt zunächst auf, daß das in der Nitritregion des Spektrums (um 403 eV) lokalisierte Signal vollständig fehlt. Desweiteren entspricht das Signal bei 406,2 eV demjenigen, welches im vorhergehenden Kapitel und davor in Kap. 4.3.3. als adsorbiertes NO₂ bzw. NOCl interpretiert wurde. Wenn man anstatt dessen ein Versagen der Aufladungskorrektur und das Vorliegen von Nitrat annimmt (B.E = 406,9), folgt durch die Abwesenheit von Nitrit ein Widerspruch, welches sich aus dem röntgeninduzierten Zerfall von eventuell primär vorliegendem Nitrat bilden müsste.

Insgesamt kann festgehalten werden, daß sich das Reaktionssystem NO/NaCl bei Anwesenheit von Wasser insofern ändert, als kein Nitrit gebildet wird. Das Aus-

maß der Oberflächenveränderung von NaCl liegt in der gleichen Größenordnung, wie auch bei der NO-Reaktion ohne Wasser, und beträgt wenige Prozente, bezogen auf das Natrium der Oberfläche. Weiterhin spricht vieles dafür, daß es sich im Falle der Komponente bei 406,2 um keinen stickstoffhaltigen Festkörper handelt.

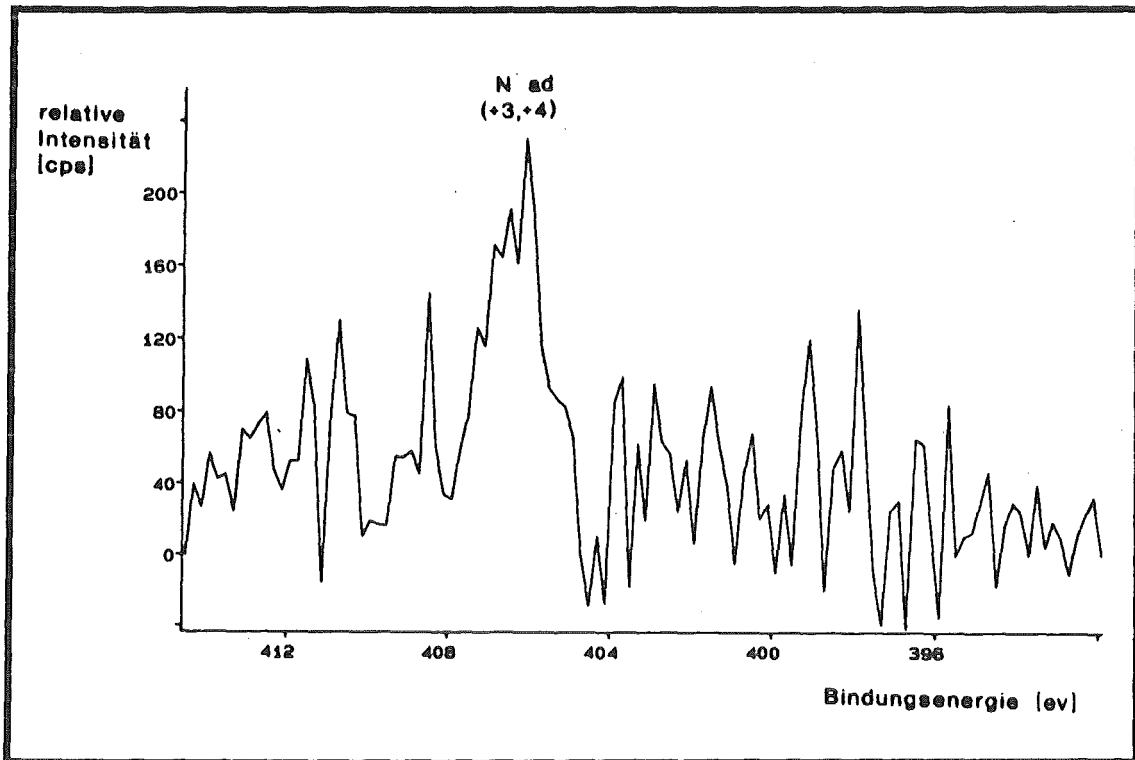


Abb. 36: Stickstoffregion des XPS-Spektrum der NaCl-Probe, nach der simultanen Begasung mit NO und H₂O; $p(\text{NO}) = 5 \mu\text{bar}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,7 \mu\text{bar}$, $t = 30 \text{ min}$, $T = 60^\circ\text{C}$. Meßtemperatur -40°C

4.6.3. Das System NO/O₂/NaCl

Um den Einfluß von Sauerstoff auf die Reaktivität des Systems NO/NaCl zu studieren, wurde eine 30 minütige simultane Begasung des NaCl mit NO und O₂ bei der Substrattemperatur 60 °C durchgeführt, wobei die Partialdrücke über der Probe etwa $p(\text{NO}) = 5 \mu\text{bar}$ und $p(\text{O}_2) = 1.5 \mu\text{bar}$ betragen. Die sich nach diesem Experiment anschließende XPS-Messung (bei -10°C) ergab, daß keine Stickstoffverbindung auf der NaCl-Oberfläche nachzuweisen sind. Daraus muß gefolgert werden, daß Sauerstoff hemmend auf das Reaktionsgeschehen zwischen NO und NaCl einwirkt. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich eine adsorbierte N-Spezies wie z.B die Komponente bei 406,2 in Kap. 4.6.2. aufgrund einer vergleichsweise höheren Meßtemperatur (-10°C gegenüber -40°C) infolge Desorption der Messung entzog.

4.6.4. Diskussion

Bei der Gesamtbeurteilung der Ergebnisse der NO-Wechselwirkung mit NaCl muß zuerst die im Vergleich zur NO₂-Reaktion erheblich kleinere Reaktivität genannt werden. Der Umsatz beträgt maximal wenige Prozente, bezogen auf das Natrium der Oberfläche. Noch am reaktivsten erscheint das System NO/NaCl, wobei sich Natriumnitrit bildet. Der Einfluß von Wasser und Sauerstoff scheint die Reaktion eher zu behindern. Überträgt man die Ergebnisse auf das Reaktionssystem NO/ marines Aerosol, so sind selbst bei hohen NO-Partialdrücken, wie in Emissionsnähe, keine bedeutenden Umsätze durch direkte heterogene Reaktion des NO zu erwarten.

5. Schlußfolgerungen

Abschließend soll die Bedeutung der Ergebnisse im Hinblick auf das reale Reaktionssystem NO_x /marines Aerosol diskutiert werden. Für diese Beurteilung ist der Vergleich zwischen den Geschwindigkeiten der untersuchten Reaktionen und den dazu konkurrierenden Reaktionen, bei realistischen Bedingungen entscheidend. Die geringen Wechselwirkungen im System NO/NaCl (Kap. 4.6.) erlauben ohne eine reaktionskinetische Untersuchung den Schluß, daß sich auch unter atmosphärischen Bedingungen im System $\text{NO}/\text{marines Aerosol}$ keine bedeutenden Umsätze ergeben.

Um einen solchen Vergleich für die reaktionskinetisch untersuchte NO_2 -Reaktion zu ermöglichen müssen die aus den Oberflächenuntersuchungen resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Einheit

$$\frac{\text{Oberflächen-}\%}{\text{min}}$$

in die üblicherweise angegebenen massenbezogenen Geschwindigkeiten mit der Einheit

$$\frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-Aerosol} \cdot \text{min}}$$

umgerechnet werden. Dabei wird den Ergebnissen entsprechend vorausgesetzt (Kap. 4.5.3), daß die Reaktion auf die Oberfläche beschränkt bleibt. Um den Zähler der neuen Einheit zu erhalten berechnet man die Masse von NaCl , die sich aus einer Monolage der bei den Untersuchungen beobachteten Probenoberfläche ergibt und multipliziert diese mit der umzurechnenden Reaktionsgeschwindigkeit. Man erhält dann die Einheit

$$\frac{\text{g NaCl}}{\text{min}}$$

die mit den Molekularmassen von NaCl und NaNO_3 leicht in

$$\frac{\text{g NaNO}_3}{\text{min}}$$

umgerechnet werden kann. Diese Einheit muß noch auf die Gesamtmasse des NaCl-Aerosols bezogen werden. Um die Masse des Aerosols zu erhalten, welches eine der Monolage entsprechende Oberfläche besitzt, muß die eingangs berechnete Masse der Monolage mit dem Massenverhältnis von Partikel (als Kugel angenähert) und Monolage

$$\frac{\rho * V_K}{\rho * V_M} = \frac{4/3\pi r^3}{4\pi r^2 * d_M} = \frac{r}{3 * d_M}$$

multipliziert werden, wobei r der Radius der Aerosolpartikel und d_M der Durchmesser der Monolage bedeuten.

Mit Hilfe dieser Vorschrift lassen sich nun die nach Gl. (35) in Kap. 4.5.4. für alle Bedingungen berechenbaren Reaktionsgeschwindigkeiten, angegeben als

$$\frac{\text{Oberflächen-\%}}{\text{min}} \quad \text{in} \quad \frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-Aerosol} * \text{min}}$$

umrechnen. Im Folgenden sei ein Beispiel für den Vergleich mit schon berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten anderer Autoren gegeben: Im Falle von 1ppm NO_2 in der Atmosphäre und $T=25^\circ\text{C}$ resultiert eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit (aufgrund der Initialphase erst nachdem schon 20% NaCl verbraucht sind) von:

$$r = 1,2 \frac{\%}{\text{min}}$$

Die Umrechnung ergibt dann für ein NaCl-Aerosol mit mittlerem Teilchendurchmesser von $1\mu\text{m}$ eine maximale Geschwindigkeit von

$$r = 3 * 10^{-3} \frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-Aerosol} * \text{min}}$$

Sie fällt rasch ab und beträgt über den Umsatz von 0 bis 95% gemittelt (vgl. Abb. 28, Kap. 4.5.1.1.) ca.

$$r(\text{mittel}) = 1 * 10^{-3} \frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-Aerosol} * \text{min}}$$

Dieser Wert sollte trotz der Fehlerquellen bei der Umrechnung zumindest in seiner Größenordnung zutreffend sein. Eine von Dlugi aus Aerosolkammerexperi-

menten (7- 10 ppm trockenem NO_2) mit Hilfe von Volumenanalytik ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit liegt mit

$$10^{-5} \frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-Aerosol} \cdot \text{min}}$$

um zwei Größenordnungen darunter. Eine andere Vergleichsmöglichkeit bieten die mit der Reaktionsgeschwindigkeit verknüpften Reaktionsfaktoren. Sverdrup bestimmt diesen anhand des Verbrauchs von NO_2 beim Passieren eines NaCl-Filters. Danach wird bei 1 ppm NO_2 ein Wert zwischen 10^{-6} und 10^{-7} angegeben [Sverdrup]. Der Reaktionsfaktor folgt bei den vorliegenden Ergebnisse aus dem Verhältnis der auf NO_2 bezogenen und gemittelten Reaktionsgeschwindigkeit und der sich für 1 ppm NO_2 ergebenden Flächenstoßzahl (Probenoberfläche). Dabei ergibt sich ein Wert von $2 \cdot 10^{-5}$. Die ebenfalls von Dlugi bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit der analogen trockenen HNO_3 -Reaktion wird bei 1 ppm HNO_3 mit

$$2,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-Aerosol} \cdot \text{min}}$$

angegeben [Dlugi]. Daraus folgt für realistische Partialdruckverhältnisse von

$$\frac{p(\text{NO}_2)}{p(\text{HNO}_3)} = 10 \text{ bis } 100,$$

daß die NO_2 -Reaktion eine wichtige Konkurrenzreaktion zur trockenen HNO_3 -Reaktion darstellt, da sowohl die HNO_3 -Reaktion [Dlugi], als auch NO_2 -Reaktion (Kap. 4.5.2) die Ordnung 0,5 bezüglich des gasförmigen Eduktes aufweisen. Besonders bei kleiner HNO_3 -Bildungsrate (z.B. in der Nacht) sowie nach nasser Deposition von HNO_3 kann die NO_2 -Reaktion dominieren.

Die reaktionskinetischen Ergebnisse zeigen (Kap. 4.5.1.3), daß die NO_2 -Reaktion unter typischen Bedingungen schnell genug ist, um innerhalb der Verweilzeit der NaCl-Partikel in der Atmosphäre, die Oberfläche des Meersalz-Aerosols vollständig umzusetzen. Damit ist die von Finlayson-Pitts angestellte Vermutung, wonach bei den erwähnten Bedingungen die quantitative Umsetzung der gesamten Aerosoloberfläche stattfindet, bewiesen. Deshalb ist auch eine darauf gründende Abschätzung über den Eintrag der Reaktionsprodukte in die marine Atmosphäre gerechtfertigt. Danach werden allein infolge der NO_2 -Reaktion bei einer typischen NaCl-Partikel-Dichte von 30 Teilchen pro cm^3 und einem mittleren Partikel-

durchmesser von 1 μm , eine Immission von 0,1 $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ Nitrat und 0,3 ppb NOCl erwartet [Finlayson-Pitts 1983].

6. Zusammenfassung

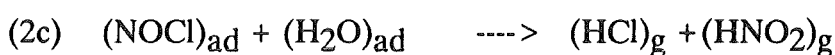
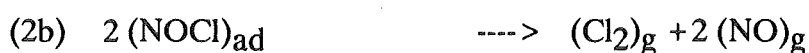
Das Ziel der Arbeit bestand darin, zur Aufklärung der heterogenen Wechselwirkung zwischen gasförmigen N-O-Verbindungen und atmosphärischem Meersalzaerosol beizutragen. Dazu wurde die Reaktion von NO_2 und NO mit NaCl sowohl festkörper- als auch gasphasenseitig untersucht.

Die apparativen Voraussetzungen wurden durch die Kopplung einer selbst entwickelten Gasquelle an ein Oberflächenanalysesystem mit integriertem Gasmassenspektrometer geschaffen. Damit konnten die Reaktandenkonzentrationen mittels XPS und GMS auf beiden Seiten der Phasengrenze des heterogenen Reaktionssystems registriert werden. Das Gesamtsystem wurde für Gasexpositionen mit atmosphärischen Partialdrücken von NO_x ausgelegt.

Vorbereitende XPS-Untersuchungen der Standardverbindungen NaNO_3 und NaNO_2 ergaben einen Unterschied in der chemischen Verschiebung des Stickstoffsignals von 3,7 eV, womit der Nachweis auch kleinerer Mengen des einen, im Überschuß des anderen Salzes, sichergestellt wurde. Die Quantifizierung der röntgeninduzierten Probenschädigung ergab partielle Umwandlung von Nitrat zu Nitrit und Nitrit zu Oxid und Nitrat jeweils unter Freisetzung N-O-haltiger Gase. Durch geeignete Meßbedingungen konnten diese Probenumsetzungen bei den Reaktionsuntersuchungen gering gehalten und bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die Untersuchung des NaCl -Standards ergab keine derartige Zersetzung. Darüberhinaus zeigt die Oberflächenanalyse des NaCl neben den Hauptkomponenten Natrium und Chlor zusätzlich Kohlenstoff ($\text{C}/\text{Na}=60\%$) und Sauerstoff ($\text{O}/\text{Na}=10\%$). Die chemische Speziation ergab die Verbindungen Hydroxid, Oxid, Kohlenwasserstoffe, organische C-O-Verbindungen und Carbonat. Danach sind auch auf der Oberfläche atmosphärischer NaCl -Teilchen solche Spezies zu erwarten und müssen bei Reaktivitätsbetrachtungen des NaCl -Aerosols berücksichtigt werden.

Die Untersuchung der Wechselwirkungen im System NO_2/NaCl ergab, daß sich NaCl bei atmosphärischen Partialdrücken, Temperaturen und Expositionszeiten (Verweilzeit des Partikels in der Luft), in einer chemischen Reaktion zu NaNO_3 umsetzt. Als chlorhaltige Reaktionsprodukte sind NOCl , Cl_2 und HCl in der Gasphase nachweisbar. Ein dem NO_2 äquivalentes Wasserangebot beeinflusst die Nitratbildung nicht, wohl aber die Zusammensetzung der gasförmigen Produkte.

Infolge Hydrolyse auf der NaCl-Oberfläche verringert sich der NOCl-Anteil, bei gleichzeitigem Anstieg des Chlorwasserstoffanteils. Analog führt verstärkte NOCl-Dissoziation bei Temperaturerhöhung des Substrats zu einer Erhöhung des Cl₂-Anteils. Insgesamt lassen sich daraus folgende Reaktionen ableiten:



Falls keine schnelleren Prozesse vorausgehen, ist aufgrund des in der Atmosphäre um etwa 4 Größenordnungen höheren Partialdrucks von Wasser eine vollständige Hydrolyse des gebildeten Nitrosylchlorids entsprechend (2c) zu erwarten. Die Umsetzerhöhung bei Einstrahlung von sonnenähnlichem Licht konnte auf die mit der Bestrahlung verbundene Temperaturerhöhung zurückgeführt und damit die mögliche Aktivierung der Edukte durch Photonen ausgeschlossen werden.

Für den zeitlichen Verlauf der Reaktion resultiert sowohl aus der Festkörperuntersuchung als auch aus der Gasphasenuntersuchung ein gleichartiger Geschwindigkeitsverlauf mit einem Maximum. Die zu Beginn der Reaktion ansteigende Geschwindigkeit wird dabei als fortschreitende Freilegung der NaCl-Oberfläche von einer Kohlenstoffkontamination interpretiert. Das nach den Experimenten festgestellte Kohlenstoffdefizit der NaCl-Oberfläche bestätigt den Einfluß der Kohlenstoffkontamination, der auch bei Reaktivitätsbetrachtungen in der Atmosphäre berücksichtigt werden muß. Der exponentielle Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit gibt den Verbrauch, des zur Reaktion befähigten NaCl, infolge Nitratbildung wieder. Daraus läßt sich aus gasphasen- und festkörperseitigen Ergebnissen die NaCl-Reaktionsordnung $m = 2$ ableiten. Aus der Übereinstimmung kann gefolgert werden, daß die Reaktion auf die Oberfläche beschränkt bleibt. Eine Bestätigung folgt zusätzlich aus dem XPS-Nachweis von unumgesetzten Chlor aus tieferen Schichten am Ende der Reaktion.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom NO₂-Partialdruck verläuft über zwei Größenordnungen ($p(\text{NO}_2) = 0,07$ bis $11 \mu\text{bar}$) etwa mit der Ordnung $n = 0,5$. Weiterhin nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender

Temperatur arrheniusmäßig exponentiell zu. Die effektive Aktivierungsenergie beträgt 28 ± 2 kJ/Mol.

Insgesamt ergibt sich nach der Initialphase folgende Geschwindigkeitsgleichung für die heterogene Reaktion zwischen NO_2 und NaCl :

$$r = 16 * c^2(\text{NaCl}) * \sqrt{p(\text{NO}_2)} * e^{\frac{-28}{RT}} \quad \pm 38\%,$$

wobei r in [% /min], $c(\text{NaCl})$ in [%], $p(\text{NO}_2)$ in [μbar], T in [K] und R in [$\frac{\text{kJ}}{^\circ\text{K} * \text{Mol}}$]

einzusetzen sind. Demnach beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit bei $T=300$ K, $1\mu\text{bar}$ NO_2 und bei halbem Umsatz ca. 1% Oberflächen- NaCl/min .

Die Untersuchung der Wechselwirkungen im System NO/NaCl ergab folgendes Bild: Die NaCl -Oberfläche reagiert mit NO bei atmosphärischen Partialdrücken, Temperaturen und Expositionszeiten in einem Ausmaß von kleiner als 3%. Das feste Reaktionsprodukt ist Nitrit. Es zeigt sich bei Anwesenheit einer dem NO äquivalenten Menge von Wasser eine Änderung der Reaktion, wobei dann nicht Nitrit, sondern eine wahrscheinlich adsorbierte, näher nicht identifizierbare N-Spezies zu beobachten ist. Das Ausmaß der Wechselwirkung bleibt jedoch auch hier unterhalb von 3% bezogen auf die NaCl -Oberfläche. Bei Anwesenheit einer dem NO äquivalenten Menge von Sauerstoff konnte überhaupt keine Stickstoffspezies auf der Festkörperoberfläche nachgewiesen werden.

Hinsichtlich der trockenen Wechselwirkung zwischen N-O-haltiger Atmosphäre und marinem Aerosol läßt sich folgern:

- 1) NO liefert in direkter Reaktion keinen Beitrag zur Bildung von stickstoffhaltigem Meersalz.
- 2) NO_2 reagiert in einer direkten Oberflächenreaktion mit NaCl -haltigem Aerosol zu Nitrat, wobei die Cl-haltigen Gase NOCl , Cl_2 und das, vor allem durch NOCl -Hydrolyse entstandene, HCl in die Atmosphäre emittiert werden. Bei typischen Bedingungen, einer mit NO_x belasteten Küstenregion (0,1ppm NO_2 , 30 NaCl -Partikeln/ cm^3 mit mittlerem Durchmesser von $1\mu\text{m}$) wird innerhalb eines Tages die gesamte Aerosoloberfläche umgesetzt. Eine einfache Abschätzung ergibt, daß dadurch der Zuwachs der Nitratkonzentration in der Küstenatmosphäre um $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und der Anstieg der Cl-Konzentration um 0,3 ppb betragen kann.

3) Die auf die Aerosolmasse umgerechnete mittlere Geschwindigkeit der trockenen NO_2 -Reaktion liegt, gleiche Bedingungen vorausgesetzt, mit

$$r(\text{mittel}) = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g NaNO}_3}{\text{g NaCl-Aerosol} \cdot \text{min}}$$

in der gleichen Größenordnung, wie die schon untersuchte trockene HNO_3 -Reaktion [Dlugi]. Daraus folgt insbesondere bei realistischen Partialdruckverhältnissen von $\frac{p(\text{NO}_2)}{p(\text{HNO}_3)} = 10$ bis 100, daß die NO_2 -Reaktion eine wichtige Konkurrenzreaktion zur trockenen HNO_3 -Reaktion darstellt.

7. Literatur

Au C.T., Photoelectron spectroscopy, a strategy for the study of reactions at solid surfaces, Intern. Rev. in Phys. Chem., Vol. 5, 57, (1986).

Appel B. R., Kothny E.L., Sulfate and Nitrate Data from the California Aerosol Characterisation Experiment, Envir. Sci.&Techn., Vol.12, 418, (1978).

Behnke W. , Zetzsch C., Heterogeneous photochemical formation of Cl-atoms from NaCl aerosol, NO_x and ozone, J. Aerosol Sci., 21., Suppl. 1, 229, (1990).

Berger A. in "The Climate of Europe: Past, Present and Future", Flohn H., Fantechi R. (Eds.), D. Reidel Publishing Company Dordrecht/Boston/Lancaster, (1981).

Bohnert B. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, (1988).

Briggs D., Seah M.P. (Eds.), "Practical Surface Analysis by Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley, Chichester, (1983).

Brimblecombe P., Air composition & Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, (1986).

Bünau G., Wolff T., "Photochemie", S.208, Verlag Chemie Weinheim, (1987).

Cadle R.D., Robbins R.C., Kinetics of Atmospheric Chemical Reactions involving Aerosols, Discussions of the Faraday Society, 30, 155, (1960).

Campbell C. T., Valone S.M., J. of Vac. Sci. Techn., A 3, 408, (1985).

Chung T.T., Dash J., O'Brian R.J., In Situ TEM-Studies of NaCl/ Gas Reactions, 9th. Int. Con. on Elec. Micros., Toronto, Vol. 1, 440, (1978).

Dahlke A., Diplomarbeit (in Vorbereitung), Universität Karlsruhe (1991).

Dlugi R., Jordan S., Mätzing H., Die Entstehung sulfat-und nitrathaltiger Partikeln und Tropfen in der Atmosphäre, KfK-PEF 29, 32, (1987).

Dreier M., Ursachenanalyse zur Stickoxidbelastung im Raum Mannheim-Ludwigshafen, Staub-Reinhaltung der Luft, **49**, 371, (1989).

Ehalt D.H., Drummond J.W. in "Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere", 219, W. Jaeschke, H.W. Georgii (Eds.), D. Reidel Publishing Company, (1982).

Ertl G., Küppers J., Low, Energy Electrons and Surface Chemistry, VCH Verlag Chemie Weinheim, (1985).

Finlayson-Pitts B.J., Reaction of NO₂ with NaCl and atmospheric Implications of NOCl- Formation, Nature, **306**, 676, (1983).

Finlayson-Pitts, B.J., Johnson S.N, The Reaction of NO₂ with NaBr: Possible Source of BrNO in Polluted Marine Atmospheres, Atmos. Envir. Vol. **22**, (6), 1107, (1988).

Forrest J., Tanner R.L., Determination of Total Inorganic Nitrate Utilizing Collection of Nitric Acid on NaCl-Impregnated Filters, Atmos. Envir. Vol. **14**, 137, (1980).

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Cl Erg. Bd. [B], 514, Verlag Chemie, Weinheim, (1980).

Gravenhorst G., Müller H-P., Franken H., Inorganic Nitrogen in Marine Aerosols, Gesellschaft für Aerosolforschung 7: 182-187, (1979) .

Harrison M.R., Pio C.A., Size-differentiated composition of inorganic atmospheric of both marine and polluted continental origin, Atmos. Envir., Vol. **7**, (9), 1733, (1983).

Henneberg D., "Massenspektrometrie" in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 5, S. 577, Verlag Chemie Weinheim, (1973).

Itoh N., Degradation of Low Electrons in Alkali Halide. Phys. Stat. Sol., **30**, 199, (1968).

Itoh N., Nucl. Instr. Meth., **132**, 201, (1976).

Jenkin M.E., Cox R.A., Williams J., Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapour, Atm. Envir. Vol. 22, (3), 487, (1988).

Johnson E.R., The Radiation Induced Decomposition of Inorganic Molecular Ions, Gordon u. Breach Science Publishers Ltd., London, (1970).

Junge C.E., in "Air Chemistry and Radioactivity", Intern. Geophysics Series, Van Mieghem J. (Ed.), Academic Press New York and London, (1963).

Kadowaki S., Size Distribution and Chemical Composition of Atmospheric Particulate Nitrate in the Nagoya Area. Atmos. Envir., Vol.11, 671, (1977).

Mamane Y., Mehler M., On the Nature of Nitrate Particles in a Coastal Urban Area, Atmos. Envi., 21, (9), 1989, (1987).

Martens C.S, Wesolowski J.J., Chlorine Loss from Puerto Rican and San Francisco Bay Area Marine Aerosol., J. of Geophys. Res., Vol. 78, (36), 8778, (1973).

McCarroll B., Chemisorption and Oxidation: Oxygen on Tungsten, J. of Chem. Pys., Vol. 46, (3), (1967).

Nießner R., Ein neuer Weg zur Bestimmung starker Säuren und ihrer Salze in der Atmosphäre, Promotionsschrift, Universität Dortmund, (1981).

Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD Environmental Data Compendium 1989, Paris, (1989).

Okita T., Morimoto S., Measurement of Gaseous and Particulate Nitrate in the Atmosphere Atm. Envir., 10, 1085, (1976).

Papula L. Mathematik für Chemiker, S. 385 Enke-Verlag, Stuttgart, (1982).

Pilins C., Seinfeld J.H., Continued Development of a General Equilibrium Model for Inorganic Multicomponent Atmospheric Aerosols. Atmos. Envir., Vol. 21, (11), 2453, (1987).

Platt U., The Origin of Nitrous and Nitric Acid in the Atmosphere, S. 298, in Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems

Robbins R.C., Cadle R.D., The Conversion of Sodium Chloride to Hydrogen Chloride in the Atmosphere, J. of Meterology, Vol.16, 53, (1958).

Russel G.A., Cass G.R., Aquisition of Regional Air Quality Model Valididation Data for Nitrate, Sulfate Ammonium Ion and their Precursors, Atmos. Envir., Vol.18, (9), 1815, (1984).

Schroeder W. H., Urone P., Formation of Nitrosyl Chlorid from Salt Particles in Air Envir. Sci. & Techn., 8, 756, (1974).

Schurath U., in "Luftchemisches Verhalten anthropogener Schadstoffe", Erg. der VDI-Arbeitsgruppe, Luftchemie, VDI Düsseldorf, 36, (1980).

Shirley D.A., Phys. Rev. B5, 4709, (1972).

Söderlund R., Rosswall T., in "The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles", 61, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1982).

Stenhagen E., "Atlas of Mass Spectral Data", Interscience publishers, New York, (1969).

Sverdrup G.M., Kuhlmann M.R., Atmos. Poll. 1980, Proceedings of the 14th International Colloquium, Paris, May 5-8, (1980) M.M. Benarie (Ed.), Studies in Environmental Science, Vol. 8

Wagner C. D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Mouilenberg G.E., Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Corp., Minnesota, (1978).

Warneck P., "Chemistry of the Natural Atmosphere" in Int. Geophysics Series Vol. 41, Dmowska R., Holten J.R. (Eds.), Academic Press, London, (1987).

Wedler G., Lehrbuch der Physikalischen Chemie, S. 163, Verlag Chemie, Weinheim, (1982).

Yoshizumu K., Size Distribution of Ammonium Nitrate and Sodium Nitrate in Atmospheric Aersols, Envir.Sci. Technol., Vol.19, (3), (1985).

Zetzsch C., Pfahler G., Behnke W. J., Heterogeneous Formation of Chlorine Atoms from NaCl in a Photosmog System, Aerosol Sci., Vol.19, (7), 1203, (1988).